III 4970

O. Gherman L. Sallu

fizica STATISTICĂ

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA TEHNICĂ

Oliviu Gherman • Lucian Saliu

fizica
STATISTICĂ

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

176245
B.C.U. - IAȘI

Editura tehnică
București

Lucrarea prezintă elementele fundamentale din fizica statistică și aplicațiile lor.

Cuprinsul este următorul: ideile de bază ale fizicii statistice clasice și cuantice, statistica Boltzmann aplicată la gaze perfecte, teoria perturbațiilor în statistica cuantică, gaze cuantice, fluctuații, sisteme clasice cu interacții slabe, tranziții de fază, statistica rețelei, teorii ale proprietăților critice, ecuații cinetice particulare pentru sistemele cu cuplaj slab, metode dinamice în fizica statistică.

Se adresează fizicienilor, mecanicienilor, matematicienilor, inginerilor din toate specialitățile, chimiștilor, biologilor precum și studenților din universități și institute politehnice.

I. 23.148
Univ. „Al. I. Cuza" Iași
Bibl. Facultății de fizică
T. III - 4970

Redactor: NATALIA FIUCIUC
Tehnoredactor: ELLY GORUN
Coperta: ELLY GORUN

Bun de tipar: 30.XI.1976. Coli de tipar 34,75
Tiraj: 3000+15+70 exemplare legate. C.Z. 530

C. 297. — I. P. INFORMAȚIA
str. Brezoianu nr. 23—25
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Lucrarea pe care o înfățișăm cititorului își propune să-l familiarizeze pe acesta cu modul de gîndire specific fizicii statistice și să-l ajute să se descurce în hățișul articolelor de specialitate cu un caracter aplicativ.

Propunîndu-și aceste țeluri, lucrarea viza o tratare echilibrată a problemelor care apar în manualele standard pentru studenți și a problemelor mai avansate ale fizicii statistice.

De aceea, în conceperea ei se fac simțite nu numai influențele tratatelor și manualelor consacrate de fizică statistică, ci și ale unor cărți mai puțin extinse, dar mai specializate, precum și orientarea a numeroase articole de specialitate.

Nu ne-am dat nici o dată silința să mascăm sursa originală. Ne-am străduit, și sperăm că am reușit, să o explicităm, fără a o trăda ca mod de gîndire.

Rămîne ca cititorul să aprecieze ca suficient de justificate sau nu selecția făcută de autori, planul general al cărții, concepția ei de ansamblu.

Divresitatea problemelor care își cereau locul în spațiul finit al lucrării, în condițiile lipsei în literatura română de specialitate a unor texte extinse de fizică statistică, la care să fie trimis cititorul, a creat serioase dificultăți pe care autorii le-au rezolvat mai mult sau mai puțin subiectiv, afectînd uneori profunzimea, alteori expeditivitatea expunerii.

Socotim că ne-am făcut datoria dacă cititorul înțelege tot ce am scris și dacă la sfîrșitul parcurgerii cărții are o imagine clară asupra direcțiilor mari de dezvoltare a subiectului abordat. Mai sîntem convinși de faptul că lucrarea ar fi dobîndit o mai mare utilitate dacă ar fi fost suplimentată de o culegere de „probleme", în accepțiunea mai largă a acestui cuvînt. De asemenea, ne exprimăm speranța că specialiștii implicați în cercetarea activă din fizica statistică din țara noastră, cu rezultate importante în acest domeniu, vor contribui cu mai mult succes la acoperirea acestui tărîm al fizicii cu lucrări de acest gen și cu lucrări mai restrînse în problematica abordată, dar mai profunde, continuînd în acest fel calea

începută de acad. prof. Șerban Țițeica cu remarcabilele „Elemente de fizică statistică" și de colectivul condus de prof. Valeriu Novacu cu deosebit de utilele lucrări ale Seminarului de fizică teoretică.

Încheiem cu îndemnul colegial pentru specialiștii din acest domeniu, să considere această carte, prin cusururile pe care cu siguranță le vor găsi, un stimulent pentru redactarea unui tratat modern de fizică statistică. Dar gîndurile noastre cele mai stăruitoare se îndreaptă spre cititor, căruia sperăm să-i fie utilă lucrarea prezentată.

Unul dintre autori (O. Gherman) mulțumește pe această cale profesorului A. Salam, directorul Centrului Internațional de Fizică Teoretică din Trieste, pentru condițiile excelente de lucru oferite în timpul redactării unei părți din această lucrare.

Ambii autori mulțumesc colegilor de catedră pentru sprijinul acordat în timpul redactării manuscrisului, prin discuții stimulatoare și prin menținerea unui permanent spirit critic față de text.

De asemenea, calde mulțumiri adresăm Nataliei Fiuciuc care a contribuit substanțial la definitivarea lucrării.

Autorii

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

I. Ideile de bază ale fizicii statistice clasice 7
I.1. Descrierea dinamică a unui sistem fizic. Spaţiul fazelor 7
I.2. Ansamblu reprezentativ 11
I.3. Teorema lui Liouville 16
I.4. Distribuţii. Distribuţia microcanonică. Aplicaţii 18
I.5. Semnificaţia statistică a temperaturii 23
I.6. Semnificaţia statistică a entropiei 24
I.7. Entropia unui gaz perfect. Paradoxul lui Gibbs 26
I.8. Semnificaţia termodinamică a rezultatelor obţinute 30
I.9. Distribuţia canonică 32
I.10. Fluctuaţiile energiei în cazul distribuţiei canonice 35
I.11. Distribuţia macrocanonică 37
I.12. Fluctuaţiile de densitate în cazul distribuţiei macrocanonice 41

II. Ideile de bază ale fizicii statistice cuantice 45
II.1. Matricea de densitate 45
II.2. Teorema lui Liouville în statistica cuantică 50
II.3. Variabile dinamice macroscopice 52
II.4. Problema ergodică în statistica cuantică 58
II.5. Distribuţia microcanonică în statistica cuantică 59
II.6. Distribuţia canonică în statistica cuantică 63
II.7. Statistica lui Gibbs. Grade de libertate clasice. Aplicaţii 65
II.8. Statistica lui Gibbs. Grade de libertate cuantice. Oscilatorul armonic . . 71
II.9. Distribuţia macrocanonică în statistica cuantică 74
II.10. Sisteme de particule identice 82
II.11. Numerele cele mai probabile de ocupare a diferitelor nivele de energie . . 90
II.12. Metoda Darwin-Fowler pentru calculul valorilor medii ale numerelor de ocupare. Cazul particulelor localizabile. 91
II.13. Metoda Darwin-Fowler pentru calculul valorilor medii ale numerelor de ocupare. Cazul particulelor nelocalizabile 98

III. Statistica lui Boltzmann aplicată la gaze perfecte 102
III.1. Observaţii generale 102
III.2. Gazul perfect. A) Separarea gradelor de libertate. Formula barometrică 107
III.3. Gazul perfect. B) Studiul cuantic al mişcării de translaţie. Molecule monoatomice 112
III.4. Gaze biatomice cu atomi diferiţi. Rotaţia moleculelor 118
III.5. Molecule biatomice cu atomi identici. Rotaţia moleculelor 122
III.6. Molecule biatomice. Vibraţiile atomilor 127
III.7. Influenţa electronilor asupra proprietăţilor termodinamice ale gazelor mono- şi bimoleculare 131
III.8. Gaze poliatomice 132

IV. Teoria perturbaţiilor în statistica cuantică 140
IV.1. Funcţia de partiţie canonică 140
IV.2. Teoria termodinamică a perturbaţiilor 141
IV.3. Teoria formală a perturbaţiilor. Ecuaţia lui Bloch 143
IV.4. Rezolvarea ecuaţiei lui Bloch cu tehnica funcţiilor Green 150

IV.5. Aproximaţia semiclasică cu funcţii simetrizate 154
IV.6. Aproximaţia temperaturilor coborîte 159
IV.7. Aplicaţii la distribuţia macrocanonică 164
V Gaze cuantice 176
V.1. Consideraţii preliminare 176
V.2. Distribuţia macrocanonică pentru gazele cuantice 177
V.3. Proprietăţile gazului perfect Fermi 182
V.4. Gazul fotonic 189
V.5. Gazul Bose degenerat 193
VI. Fluctuaţii 199
VI.1. Preliminarii 199
VI.2. Fluctuaţia unei singure mărimi macroscopice 201
VI.3. Fluctuaţiile în cazul mai multor parametri macroscopici. Corelaţii . . . 204
VI.4. Fluctuaţiile parametrilor termodinamici 208
VI.5. Corelaţia fluctuaţiilor în timp pentru un parametru 214
VI.6. Corelaţia fluctuaţiilor în timp pentru mai mulţi parametri 218
VI.7. Aplicaţii la parametrii termodinamici 220
VII. Sisteme clasice cu interacţii slabe 225
VII.1. Ecuaţii de stare aproximative ale sistemelor slab neideale 225
VII.2. Dezvoltări grupale. Metoda ansamblului canonic 243
VII.3. Dezvoltări grupale. Metoda ansamblului macrocanonic 251
VII.4. Dezvoltări viriale 255
VII.5. Integrale ireductibile 257
VII.6. Dezvoltări cumulative şi viriale 264
VIII. Tranziţii de fază 277
VIII.1. Tranziţii de fază în fluide 277
VIII.2. Condensarea gazului van der Waals 281
VIII.3. Teoria lui Lee şi Yang 299
VIII.4. Tranziţii de fază în sisteme magnetice 311
VIII.5. Modelul lui Weiss 315
VIII.6. Indicii critici 320
VIII.7. Cîteva proprietăţi critice generale 331
VIII.8. Valorile clasice ale indicilor critici 337
IX. Statistica reţelei 343
IX.1. Modele în teoria statistică a reţelei 343
IX.2. Modelul Ising unidimensional 347
IX.3. Modelul Ising bidimensional 359
X. Teorii ale proprietăţilor critice 375
X.1. Teorii fenomenologice. Ipotezele lui Landau şi ale lui Widom 375
X.2. Proprietăţile funcţiilor de corelaţie biparticulă. Indicii critici microscopici 382
X.3. Construcţia şi ipotezele lui Kadanoff 398
XI. Ecuaţii cinetice particulare pentru sistemele cu cuplaj slab 402
XI.1. Natură statistică sau aproximaţie statistică? 402
XI.2. Ecuaţia lui Boltzmann 409
XI.3. Ecuaţia lui Landau şi Vlasov 429
XI.4. Legea creşterii entropiei. Echilibrul cinetic 442
XI.5. Invarianţi colisionali. Ecuaţiile hidro(gazo) dinamicii. Mecanismele de disipare 464
XII. Metode dinamice în fizica statistică 488
XII.1 Descrierea dinamică. Formularea dinamicii cu ajutorul operatorilor de evoluţie 488
XII.2. Ecuaţiile Born—Bogoliubov—Green—Kirkwood—Yvon 503
XII.3. Dinamica corelaţiilor. Ecuaţia cinetică generală 507
XII.4. Evaluarea dinamică a coeficienţilor cinetici. Reacţii liniare 522
Anexa A. Funcţiile caracteristice şi utilitatea lor 533
Anexa B. Variaţia medie a volumului din spaţiul fazelor la o modificare adiabatică a parametrilor 534
Anexa C. Teoria lui Wilson a propietăţilor critice. Metoda ecuaţiilor grupului de renormare 535
Bibliografie 556

I.

IDEILE DE BAZĂ ALE FIZICII STATISTICE CLASICE

I.1. DESCRIEREA DINAMICĂ A UNUI SISTEM FIZIC. SPAȚIUL FAZELOR

Termodinamica fenomenologică se bazează pe un sistem de postulate, numite *principii*, cu ajutorul cărora se pot deduce toate proprietățile macroscopice ale unui sistem dacă este cunoscută o funcție apropriată de toate variabilele independente ale sistemului, numită *funcție caracteristică* (v. Anexa A). Termodinamica însăși nu poate să-și furnizeze aceste funcții, deoarece principiile termodinamicii sînt astfel formulate încît să fie independente de detaliile structurale ale sistemelor. Este limpede, deci, că aflarea acestor funcții caracteristice ale diferitelor sisteme concrete trebuie să se bazeze pe considerarea proprietăților specifice ale componentelor sistemelor respective, pe luarea în seamă a detaliilor structurale ale sistemelor.

O problemă, deloc banală, este aceea de a stabili cum putem identifica elementele constituente ale unui sistem termodinamic. Sînt aceste elemente atomii sistemului considerat, sau moleculele sale, sau ansamblul electroni, nuclee, fotoni, ce constituie sistemul, sau, în sfîrșit, putem considera că sistemul este constituit din subsisteme mici în comparație cu scara macroscopică, dar mari în comparație cu dimensiunile atomice? Soluția acestei probleme nu este unică. Ea depinde în mare măsură de scopul urmărit.

Pentru a înțelege mai bine aceasta să considerăm o problemă concretă. Să presupunem că ne interesează proprietățile termodinamice ale unui litru de oxigen aflat închis ermetic într-o incintă. Dacă temperatura oxigenului este de ordinul a 300° K, se poate considera că elementele constitutive ale gazului sînt niște rotatori moleculari. Aceasta, deoarece la temperatura menționată electronii moleculei de oxigen sînt toți pe nivelul energetic cel mai coborît accesibil lor (pe baza principiului de excluziune al lui Pauli), iar vibrația celor două nuclee în jurul poziției de echilibru este

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

„înghețată". Singura manifestare a moleculei de oxigen este, la această temperatură, mișcarea de translație a centrului de greutate al moleculei și rotirea în spațiu a ansamblului rigid, liniar, al moleculei constituite din cei doi atomi. (Acest sistem rigid de doi atomi este numit *rotator*.) În acest caz particular, luarea în considerare a structurii electronice a moleculei de oxigen și chiar a vibrației nucleelor atomice în jurul stării de echilibru înseamnă introducerea în calcule a unor complicații enorme, care sînt nejustificate, deoarece contribuția adusă de această detaliere la îmbunătățirea expresiei funcției caracteristice este cu totul neglijabilă.

Dacă coborîm temperatura gazului la 150°K luarea în considerare a rotației moleculare este inutilă, aceasta la rîndul ei fiind „înghețată" la această temperatură. Prin urmare, la 150°K, într-o aproximație excelentă, putem considera că constituenții elementari ai sistemului considerat de noi sînt puncte materiale (moleculele de oxigen, dotate cu o singură calitate, aceea de a se deplasa ca niște sisteme fără structură internă).

Ridicînd temperatura, se constată la început că, în continuare, moleculele pot fi considerate constituente ale sistemului, dar niște constituente mai complicate, la care vibrația atomilor în jurul poziției de echilibru nu mai poate fi neglijată. Apoi, la temperaturi și mai mari, electronii încetează a mai fi „înghețați" în starea fundamentală, ei aducînd contribuții sensibile la proprietățile termodinamice ale gazului. La temperaturi de ordinul 10^5°K este lipsit de sens să mai vorbim despre molecule, iar la temperaturi și mai mari chiar atomii de oxigen se „despoaie" de electroni; avem de-a face cu un sistem format din nuclee și electroni. Se observă, deci, că nu se poate da o „rețetă" generală pentru stabilirea componenților elementari, că alegerea acestora depinde de condițiile macroscopice în care se află sistemul respectiv.

Alegerea unui subsistem conținînd un număr enorm de molecule drept constituent elementar al unui sistem va avea ca scop, întotdeauna, adîncirea semnificației statistice a metodei folosite de noi și, prin urmare, nu va avea nimic de-a face cu „dinamica" elementară a sistemului.

Legat de aceasta, există o a doua problemă: aceea a alegerii metodei de tratare dinamică a componenților elementari. Neîndoielnic, la prima vedere s-ar părea că nu există nici un motiv ca să nu utilizăm metoda cea mai generală, cea mai puternică — teoria cuantică relativistă. Din păcate, sîntem încă departe de a stăpîni o teorie cuantică relativistă lipsită de dificultăți interne inextricabile. Apoi, utilizarea unei teorii relativiste, chiar clasice, pentru descrierea unui sistem format din mai multe corpuri, întîmpină unele dificultăți formidabile. De aceea, sîntem încă departe de a avea elaborată o teorie statistică relativistă. De altfel, în aplicațiile ce ne interesează luarea în considerare a efectelor relativiste este lipsită de sens. Pentru problemele ce le avem de rezolvat ne rămîne să alegem între abordarea cu metodele mecanicii cuantice și cea cu metodele mecanicii newtoniene. Alegerea metodei depinde de prezența și de importanța relativă a unor efecte cuantice. Atunci cînd nu este neapărat necesar nu vom apela la mecanica cuantică.

Iată deci, că deși avem certitudinea că utilizarea mecanicii newtoniene strîmtează considerabil valabilitatea rezultatelor cantitative ce le vom

obține, vom elabora la început bazele statisticii clasice atît din motive metodologice cît și cu scopul de a avea o metodă cantitativă utilă în anumite condiții macroscopice.

Pentru a obține cadrul general al teoriei clasice vom introduce unele concepte foarte generale, cu care vom opera atîta vreme cît nu va fi nevoie să detaliem comportarea macroscopică a sistemului.

Dacă sistemul termodinamic este format, de exemplu, din N subsisteme identice, vom spune că acestea sînt „molecule", deși în realitate ele pot fi molecule propriu-zise, atomi, electroni sau nuclee. Deoarece problema statisticii subsistemelor identice are unele dificultăți intrinseci pe care le vom dezbate mai tîrziu, vom începe studiul unui sistem dinamic care are un număr N de grade de libertate, N fiind enorm ($> 10^{15}$). Aceste grade de libertate au fost alese în conformitate cu spiritul mecanicii analitice, adică astfel încît să fie satisfăcute automat toate legăturile geometrice impuse sistemului.

Fie $q_1, q_2, \cdots, q_N$ coordonatele generalizate ale sistemului și $p_1, \ldots, p_N$ impulsurile generalizate corespunzătoare. Dacă vom considera un spațiu $2N$-dimensional, avînd drept axe rectangulare cele N coordonate și cele N impulsuri, pe care îl vom numi *spațiul fazelor* Γ, atunci starea sistemului la un moment dat poate fi caracterizată complet printr-un punct în spațiul Γ. Îl vom numi *punct reprezentativ al sistemului.*

Evoluția în spațiul fazelor a punctului reprezentativ ne furnizează o descriere a evoluției în timp a sistemului considerat. Dacă este cunoscut hamiltonianul sistemului H, atunci evoluția ulterioară a punctului reprezentativ este perfect determinată. Într-adevăr, folosind ecuațiile canonice

$$\dot{p}_i(t) = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{și} \quad \dot{q}_i(t) = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1,2, \ldots, N) \tag{I.1}$$

observăm că în fiecare punct al spațiului fazelor traiectoria punctului reprezentativ are o tangentă dată (de ecuațiile canonice (I.1)]. Aceasta înseamnă că dacă cunoaștem poziția punctului reprezentativ în spațiul fazelor Γ la un moment arbitrar, precum și hamiltonianul sistemului, traiectoria punctului reprezentativ este perfect cunoscută.

Să observăm că pentru un sistem conservativ avem

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \tag{I.2}$$

sau

$$H = E = \text{const. pe traiectorie,} \tag{I.3}$$

adică *energia este o integrală a mișcării.* Mai mult chiar, se poate demonstra că pentru sistemele conservative $H = E$ este o integrală uniformă.

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

Sistemul de ecuații diferențiale (I.1) are $2N$ integrale prime, deci variabilele dinamice q_i și p_i depind de $2N$ constante arbitrare. Dintre acestea, se poate alege una ca fiind moment inițial t_0.

Vom avea deci

$$q_i = q_i\,(t + t_0, C_1, C_2, \ldots, C_{2N-1}) \qquad (I.4)$$

$$i,j = 1,2,\ldots,N$$

$$p_j = p_j\,(t + t_0, C_1, C_2, \ldots, C_{2N-1}).$$

De aici, rezolvînd sistemul (I.4) putem obține ecuațiile hipersuprafețelor integrale

$$C_k = C_k\,(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N) \qquad (I.5)$$

dintre care una reprezintă hipersuprafața de energie constantă

$$E = H\,(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N). \qquad (I.5')$$

Din

$$0 = \frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial C_k}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial C_k}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt}\right) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial C_k}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial C_k}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) = \{C_k, H\}$$

unde $\{C_k, H\}$ este așa-numita paranteză a lui Poisson, rezultă că pentru ca o funcție de variabilele canonice ale sistemului $F\,(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N)$ care nu depinde explicit de timp să fie o integrală a mișcării este necesar și suficient ca paranteza Poisson a funcției cu hamiltonianul H să fie nulă

$$\{F, H\} = 0. \qquad (I.2')$$

Dacă F depinde explicit de timp avem

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\} = 0. \qquad (I.2'')$$

Traiectoria punctului reprezentativ al sistemului se află pe toate aceste $2N - 1$ hipersuprafețe, deci este la intersecția lor.

La prima vedere, s-ar părea că toate cele $2N - 1$ hipersuprafețe integrale se află pe picior de egalitate, adică tuturor trebuie să li se atașeze o semnificație dinamică intuitivă, de genul celei atașate hipersuprafeței de energie constantă. În speță, s-ar părea că printre hipersuprafețele integrale trei ar trebui să corespundă celor trei componente constante ale impulsului total, iar alte trei să corespundă componentelor momentului cinetic total. Observăm însă că, deoarece sistemele termodinamice cu care avem de-a face se află toate închise în vase impenetrabile, nu se conservă nici impulsul total al

sistemelor, nici momentul cinetic total al acestora. Or, intuiția macroscopică nu ne poate dezvălui alte integrale prime ale sistemului.

Prin urmare, singura integrală primă cu o semnificație fenomenologică bine înțeleasă este energia totală a sistemului. Aceasta ne îndeamnă să credem că în considerațiile următoare energia va juca un rol deosebit. Să mai observăm că pentru un sistem termodinamic finit, hipersuprafața energiei nu are ramuri la infinit, fiind o hipersuprafață închisă în spațiul fazelor. Ne întrebăm, în sfîrșit, ce putem spune despre celelalte hipersuprafețe integrale ale sistemului (I.1)? Răspunsul la această întrebare este departe de a fi cunoscut. Există unele temeiuri să se creadă că *toate* celelalte hipersuprafețe integrale au o geometrie neobișnuită, fiind infinit cutate, astfel încît intersecția lor cu hipersuprafața de energie constantă să determine o traiectorie a punctului reprezentativ extrem de dens distribuită *pe toată* hipersuprafața de energie constantă. Cercetările matematice efectuate în această direcție sînt departe de a fi încheiate. Mai mult, chiar, se constată că unele rezultate considerate ca fundamentale (vezi cîteva dintre rezultatele lui Poincaré) sînt pur și simplu tautologii. S-au descoperit, chiar, clase de funcții ale lui Hamilton pentru care afirmația de mai sus nu este adevărată.

Să remarcăm, în sfîrșit, că dacă traiectoria punctului reprezentativ se autointersectează, mișcarea sistemului este periodică, punctul reprezentativ din spațiul fazelor parcurgînd de nenumărate ori aceeași traiectorie.

I.2. ANSAMBLU REPREZENTATIV

Fie un sistem închis, în echilibru termodinamic. Fie $P(q_1, q_2, \ldots, q_N; p_1, p_2, \ldots, p_N)$ o proprietate dinamică a sistemului. Să presupunem că am avea posibilitatea principială să cunoaștem această proprietate cu o precizie infinită în succesiunea de momente $t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_n < \ldots$

Fie notată prin $P(t_0), P(t_1), \ldots, P(t_n), \ldots$ proprietatea de mai sus, în momentele succesive $t_0, t_1, \ldots, t_n, \ldots$

Este evident că, în general, valorile funcției P în diferitele momente în care este aceasta determinată diferă între ele. Din punct de vedere termodinamic, pentru un sistem în echilibru, pentru ca proprietatea P să aibă o semnificație este necesar ca valoarea medie

$$\overline{P} = \lim_{n \to \infty} \frac{\sum_{i=0}^{n} P(t_i)}{n} \tag{I.6}$$

să existe și să nu se îndepărteze prea mult și prea des de valorile funcției în diferitele momente. Valoarea medie $\overline{P}$ este aceea care poate avea o semnificație termodinamică, dacă sînt îndeplinite condițiile de mai sus.

Este evident, însă, că procedeul acesta de definire a valorii unui parametru termodinamic $\overline{P}$, deși este logic consistent și concordă cu modul în

care se definește în practică valoarea medie, are și cusur fundamental: sînt presupuse integrate ecuațiile mișcării (I.1), lucru irealizabil în practică.

Ieșirea din impas, sugerată de întemeietorii statisticii moderne L. Boltzmann și W. Gibbs, se bazează pe una din cele mai productive idei ale fizicii contemporane. Întemeietorii mecanicii statistice observă că furnizarea condițiilor macroscopice în care se află sistemul, *chiar cu o precizie infinită*, este departe de a fixa univoc poziția punctului reprezentativ al sistemului în spațiul fazelor. Prin urmare, fixarea chiar infinit de precisă a condițiilor macroscopice, delimitează doar o zonă în care ne putem aștepta să găsim punctul reprezentativ. Astfel, *toate* punctele din zona respectivă pot reprezenta cu egală îndreptățire punctul reprezentativ efectiv al sistemului la momentul inițial considerat. (Ca să fim corecți ar trebui să spunem *aproape toate*, excluzînd acele puncte ale zonei pentru care condiția (I.6) nu este îndeplinită.) Aceasta înseamnă că există o infinitate de sisteme fizice, macroscopic echivalente cu sistemul considerat, microscopic diferite, care pot reprezenta cu egală îndreptățire sistemul.

Practic, aceasta înseamnă a porni nu de la un sistem particular, ci de la totalitatea sistemelor echivalente macroscopic cu sistemul considerat. La un moment dat, acestora le corespunde în spațiul fazelor un ansamblu de puncte reprezentative. Deoarece acest ansamblu nu reprezintă numai sistemul real ci totalitatea sistemelor macroscopic echivalente cu sistemul considerat, el poartă denumirea de *„ansamblu virtual"*. După modul în care a fost definit este limpede că toate punctele ansamblului virtual reprezintă cu egală îndreptățire starea sistemului considerat.

Să definim acum o nouă funcție de coordonatele dinamice ale sistemului $\rho(q_1, \ldots, q_N ; p_1, \ldots, p_N)$ ca raport relativ al numărului punctelor ansamblului virtual din volumul dV la volumul respectiv

$$\rho = \frac{dn}{dv} \frac{1}{\nu} \tag{I.7}$$

unde ν este numărul total de puncte ale ansamblului virtual din spațiul fazelor.

Este evident că această funcție va reprezenta o proprietate locală a spațiului fazelor direct legată de proprietățile dinamice ale sistemului considerat. Să observăm că, fără a lua precauțiuni speciale, funcția ρ este discontinuă, deoarece așa cum am definit-o mai sus, vor exista elemente de volum dv în spațiul fazelor în care nu se află nici un punct reprezentativ, și acolo $\rho = 0$, în vecinătatea cărora se află elemente de volum conținînd unul sau mai multe puncte reprezentative, în care, deci, $\rho = \infty$. În realitate, în definiția (I.7) se presupune că funcția ρ este suficient de netezită pentru a nu avea o comportare patologică, de genul celei descrise mai sus. Aceasta se realizează prin alegerea potrivită a mărimii elementului de volum dv și prin „aplatizarea" eventualelor „incidente" locale ale curbei. Astfel, se convine să se accepte că funcția ρ este *continuă* și *măsurabilă* și satisface condiția $\int \rho d\Gamma = 1$.

Fie definită pentru aceeași proprietate P ca aceea de mai sus o funcție $P(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N)$ de coordonatele dinamice ale sistemului considerat; și fie integrala

$$<P> = \int_\Gamma P \cdot \rho d\Gamma \tag{I.8}$$

care se efectuează pe întreg spațiul Γ și în care $d\Gamma = dq_1 dq_2 \cdots dq_N \times dp_1 \cdots dp_N$. Funcția ρ este nulă în porțiunea spațiului Γ inaccesibilă punctului reprezentativ al sistemului. Astfel, de exemplu, în cazul unui sistem perfect izolat ρ este nul în toate punctele spațiului Γ, exceptîndu-le pe cele de pe hipersuprafața de energie constantă. Să încercăm să înțelegem care este semnificația mărimii $<P>$ definită mai sus. Presupunînd că ansamblul virtual a fost construit efectiv prin așezarea în spațiul fazelor a punctelor reprezentative ale unui număr imens de sisteme concrete echivalente macroscopic cu sistemul considerat de noi, este limpede că $<P>$ reprezintă valoarea medie a proprietății P considerată pe ansamblul punctelor reprezentative ale sistemelor echivalente macroscopic cu sistemul real. Avem, deci, în față două valori medii ale aceleiași proprietăți dinamice P, definite în moduri esențial diferite. Primul mod, în care se descrie evoluția în timp a sistemului real considerat de noi corespunde ideii ce ne-am format-o despre valoarea medie a unei funcții. Această valoare medie se numește „temporală". Să observăm, însă, că pentru sistemele complicate cu care operează termodinamica, media temporală are o semnificație doar pur teoretică, neputînd fi calculată efectiv din cauza menționată în paragraful precedent.

Al doilea mod, în care se calculează media pe ansamblul virtual, la un moment dat, se bazează pe o idee esențial nouă sugerată de specificul problemei abordate. Aici este introdusă în considerentele fizice *concepția* statistică. Cea de-a doua valoare medie se numește „spațială".

Înainte de a trece la alte considerente pe marginea funcției ρ, să analizăm mai detaliat situația nouă, determinată de introducerea concepției și metodei statistice.

Se pune mai întîi întrebarea: cum construim ansamblul virtual? Pornim cumva de la cunoașterea dinamică completă a sistemului și apoi construim un ansamblu dinamic echivalent cu condițiile macroscopice restrictive? Un asemenea program ar fi chiar mai absurd decît acela de a rezolva complet sistemul de ecuații diferențiale (I.1) și de a calcula apoi media temporală. Cum vom construi atunci ansamblul virtual? Răspunsul este foarte simplu. Vom considera că distribuția punctelor ansamblului virtual este determinată *complet* de condițiile macroscopice. Astfel, de exemplu, pentru un sistem perfect izolat macroscopic, punctele ansamblului virtual sînt *uniform* distribuite pe hipersuprafața de energie constantă. Dacă sistemul considerat este în echilibru termic cu un termostat, energia sa nu mai este constantă. Punctele ansamblului virtual sînt răspîndite pe toate hipersuprafețele de energie constantă, fiind uniform distribuite pe aceeași suprafață de energie constantă, dar fiind în general inegal distribuite pe două hiper-

suprafețe diferite de energie constantă. Prin urmare, singurele informații necesare pentru a cunoaște distribuția ansamblului virtual sînt cele oferite de condițiile macroscopice în care se află sistemul. Din această cauză medierea pe ansamblul virtual este foarte simplă.

Dar, să nu uităm că din punct de vedere dinamic singura mediere care are sens este cea „temporală". Deci se pune întrebarea : există vreo legătură entre medierea temporală și cea spațială. Răspunsul la această întrebare îste departe de a putea fi formulat în mod convingător. Se poate întrezări ideea că pentru ca cele două medii să fie egale este necesar ca punctele în care se măsoară pe sistemul real proprietatea P să coincidă cu punctele ansamblului virtual.

Să nu uităm, însă, că dacă obținem media temporală printr-o succesiune de determinări discrete exacte ale poziției punctului reprezentativ, aceste poziții coincizînd cu punctele ansamblului virtual, nimeni nu ne împiedică să dublăm numărul determinărilor, adică să avem puncte pe traiectoria reală a punctului reprezentativ care să nu mai coincidă cu puncte ale ansamblului virtual. Pe de altă parte, în conformitate cu cele spuse mai sus referitor la modul de construire a ansamblului virtual, s-ar putea ca acesta să „umple" o regiune a spațiului fazelor, deci să fie mai bogat decît orice sistem imaginabil de poziții stabilite pe cale experimentală pentru punctul reprezentativ real.

Este evident că dacă între cele două sisteme de puncte ale spațiului fazelor există o disproporție netă, cele două medii nu mai au cum să coincidă. Aceste aspecte au fost sesizate încă de la primele începuturi ale mecanicii statistice și s-a încercat, de atunci chiar, concilierea celor două medii. Astfel, s-a emis ipoteza ergodică, care afirmă că mediile temporale coincid cu cele spațiale. Prin aceasta s-au eliminat, în stilul dezlegării nodului gordian, atît dificultățile legate de imposibilitatea aflării mediei temporale cît și cele principiale legate de semnificația mediei spațiale. La început s-a presupus că traiectoria punctului reprezentativ al sistemului real trece prin toate punctele ansamblului virtual, că această traiectorie umple spațiul fazelor accesibil pe baza restricțiilor macroscopice. S-a înțeles însă curînd că această ipoteză, deși ideală pentru scopurile mecanicii statistice, este în contradicție cu unele proprietăți matematice ale curbelor. Astfel, pentru eliminarea acestei dificultăți, la începutul secolului nostru P. și T. Ehrenfest emit ipoteza, mai ușor de susținut matematic, că traiectoria punctului reprezentativ trece oricît de aproape de orice punct al ansamblului virtual. Aceasta este echivalent cu a spune că toate hipersuprafețele integrale, exceptînd energia, sînt infinit multiforme, astfel încît intersecția lor cu hipersuprafața de energie constantă să fie o curbă care să satisfacă cerința de mai sus.

Această ipoteză este numită „cvasiergodică" și, în anul 1923, E. Fermi a demonstrat că o clasă de sisteme mecanice, pe care le-a numit sisteme canonice normale, se comportă cvasiergodic.

O consecință imediată și extrem de importantă a celor de mai sus este următoarea : două sisteme termodinamice A și B puse în contact, nu pot fi în echilibru termodinamic avînd fiecare o energie perfect definită. Într-

adevăr, dacă $H_A(q_1, \ldots, q_{N_A}; p_1, \ldots, p_{N_A})$ ar fi energia sistemului A și $H_B(q_{N_A+1}, \ldots, q_{N_A+N_B}\, p_{N_A+1}, \ldots, p_{N_A+N_B}$ ar fi energia sistemului B, atunci hipersuprafețele integrale $H = H_A + H_B$ și $H' = H_A - H_B$ ale sistemului global $(A + B)$, ambele uniforme, s-ar intersecta astfel încît traiectoria punctului reprezentativ nu ar trece oricît vrem de aproape de orice punct al hipersuprafeței $H = H_A + H_B = \text{const}$. Prin urmare, energia de interacțiune H_{AB} deși nu are nici o importanță cantitativă, are o importanță calitativă excepțională.

Problema comportării punctului reprezentativ a mai fost reluată în repetate rînduri din diferite puncte de vedere. Un pas important înainte este realizat în intervalul 1931—1934 prin lucrările dedicate acestui subiect de către J. von Neumann și G.D. Birkhoff. Se demonstrează că integrala

$$\overline{P} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{\tau}^{\tau+T} P(q_1, \ldots, q_N; p_1, \ldots, p_N)\, dt \qquad (I.9)$$

există pentru cvasitotalitatea punctelor dintr-o „regiune invariantă"*) a spațiului fazelor corespunzător unui sistem caracterizat prin variabilele canonice $q_1, \ldots, q_N$; $p_1, \ldots, p_N$. Se observă că integrala (I.9) se obține prin trecerea la limită a sumei (I.6). Altfel spus, plecînd din orice punct al unei regiuni invariante (exceptînd o mulțime de măsură nulă) există o medie temporală a oricărei proprietăți dinamice $P(q, p)$. În terminologia lui Birkhoff, această proprietate se numește ergodicitate. În realitate, ergodicitatea presupune; a) existența mediei temporale $\overline{P}$ pentru aproape toate punctele regiunii invariante și b) faptul că această medie temporală este independentă de punct, ceea ce este echivalent cu egalitatea mediei temporale cu cea spațială. Cel de-al doilea deziderat este echivalent cu presupunerea că regiunea invariantă considerată este metric tranzitivă, adică nu poate fi descompusă în două subregiuni invariante, ambele de măsură nenulă.

Trebuie să accentuăm aici că teorema ergodică în sensul a) și b) nu a fost demonstrată pînă astăzi. În ultima vreme, se depun eforturi stăruitoare pentru găsirea unor modele fizice simple care să se comporte ergodic. Rezultate interesante au fost obținute în acest sens de către Sinai (U.R.S.S.). Nu *excludem* nici posibilitatea ca în fizica clasică, pentru marea majoritate a sistemelor, ipoteza ergodică să fie falsă!

Credem, mai mult, că soluția aparent pragmatică, sugerată în anul 1938 de către R. Tolman surprinde tocmai esența problemei. El arată că ansamblul virtual ce corespunde unui sistem termodinamic căruia îi sînt dați parametrii macroscopici este caracterizat dinamic doar parțial. Prin urmare, atunci cînd vrem să cunoaștem modul de distribuire a punctelor ansamblului virtual în spațiul fazelor trebuie să apelăm la un principiu nou care să reflecte noua situație, profund statistică. El a denumit acest principiu „ipoteza probabilității apriori egale" a răspîndirii punctelor ansam-

*) Vom lămuri în paragraful următor semnificația conceptului.

blului virtual în spațiul fazelor. Considerăm că această ipoteză reflectă nu numai incompletitudinea și inexactitatea datelor ce le avem despre sistem, ci aduce concepția esențial statistică a abordării pe prim plan.

I.3. TEOREMA LUI LIOUVILLE

Să analizăm, în cele ce urmează, comportarea în timp a punctelor ansamblului virtual. Este evident că numărul punctelor ansamblului nu poate varia în timp din cauză că, pentru un hamiltonian dat, traiectoriile a două puncte diferite, oarecare, din spațiul fazelor nu se pot intersecta. Densitatea ansamblului virtual va fi, însă, variabilă în timp. Să considerăm un element de volum centrat pe punctul (q, p) din spațiul fazelor (unde am notat simbolic prin q, p, totalitatea coordonatelor și impulsurilor canonice $q_1, \ldots, q_N ; p_1, \ldots, p_N$). Este evident că în decursul timpului împuținarea punctelor ansamblului virtual din acest element de volum, măsurată prin $-\frac{\partial \rho}{\partial t}$, trebuie să fie egală cu fluxul punctelor ansamblului virtual prin „pereții" elementului de volum. Notînd prin $\vec{v}$ un vector viteză $2N$-dimensional cu componentele $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_N ; \dot{p}_1, \ldots, \dot{p}_N)$, obținem ecuația de continuitate

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div}(\rho \vec{v}) \tag{I.10}$$

în care div $(\rho \vec{v})$ este operatorul diferențial

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho v_{N+i}) \right)$$

unde am convenit să notăm $v_{N+i} = \dot{p}_i$

Ecuația (I.10) mai poate fi scrisă și altfel

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \tag{I.10'}$$

Dezvoltînd termenul din paranteză avem

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \rho \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} \rho$$

sau, ținînd cont de ecuațiile canonice

$$\rho \operatorname{div} \vec{v} = \rho \sum \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \rho \sum \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de aici rezultă, folosind din nou ecuațiile canonice,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{v}\ \text{grad}\ \rho = -\sum\left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right) = -$$

$$-\sum\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right)$$

sau, mai concentrat,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}. \tag{I.11}$$

Această relație arată că derivata totală în raport cu timpul a densității ansamblului virtual este nulă, deci densitatea ρ este o integrală a mișcării

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \Rightarrow \rho = \text{constant}. \tag{I.12}$$

Această teoremă, generalizînd niște rezultate obținute de Liouville cu multă vreme în urmă, îi poartă în mod obișnuit numele.

Este evident că ρ, deși este o integrală a mișcării, nu face parte din cele $2N$ integrale ale ecuațiilor lui Hamilton, ea fiind atașată oarecum din afară sistemului de integrale dinamice.

De aceea, este firesc fie ca ρ să fie o integrală banală a sistemului, cum ar fi $\rho = \text{const.}$ în întreg spațiul Γ, fie să fie o funcție de una sau mai multe integrale dinamice ale sistemului. Prima soluție este evident artificială și nu ne poate duce la dobîndirea unor informații termodinamice utile. În ceea ce privește cea de a doua soluție, trebuie să observăm că în termodinamică dintre toate integralele dinamice ale sistemului ne așteptăm să joace un rol deosebit energia. Prin urmare, mergînd pe linia evitării unor ipoteze inițiale ultracomplicate este firesc să presupunem că densitatea ansamblului virtual depinde numai de energie, adică $\rho = \rho(H)$. Această ipoteză firească și simplă este excelent verificată de toate aplicațiile fizicii statistice și, de aceea, este unanim acceptată.

Înainte de a trece la analizarea diferitelor tipuri de dependență a densității de energie să mai facem o observație deosebit de utilă. Să considerăm un volum din spațiul fazelor

$$\int d\Gamma \tag{I.13}$$

atît de mic încît ρ să poată fi considerat constant în interiorul acestui element de volum. Numărul de puncte din acest element de volum este

$$\Delta\nu = \nu\rho\int d\Gamma. \tag{I.13'}$$

2—c. 297

BCU IAȘI / UNIVERSITY LIBRARY

Este evident că, practic, toate punctele ce mărginesc acest element de volum pot fi considerate ca puncte ale ansamblului virtual. Evoluția în timp a elementului de volum este dată de evoluția în timp a punctelor ce-l mărginesc. Numărul punctelor din interiorul elementului de volum considerat nu poate varia, deci

$$\frac{d(\Delta\nu)}{dt} = \nu \frac{d\rho}{dt} \int d\Gamma + \rho\nu \frac{d}{dt} \int d\Gamma = 0. \tag{I.14}$$

De aici, ținînd cont de (I.12), avem

$$\frac{d}{dt} \int d\Gamma = 0 \tag{I.15}$$

ceea ce exprimă invarianța extensiunii în spațiul fazelor. Evident că pentru un ansamblu staționar formula (I.15) este adevărată pentru orice element de volum din spațiul fazelor. Vom spune deci că, în aceste condiții, orice element de volum este un volum invariant.

I.4. DISTRIBUȚII. DISTRIBUȚIA MICROCANONICĂ. APLICAȚII

Am văzut în paragraful precedent că rezultatul esențial al teoremei lui Liouville a fost acela că densitatea ansamblului virtual depinde de energia totală H a sistemului. Caracterul acestei legături depinde de condițiile în care se află din punct de vedere macroscopic, sistemul considerat. Una va fi dependența densității ansamblului virtual de energie pentru un sistem izolat adiabatic, alta pentru un sistem în echilibru, fără schimb de particule, cu un termostat și alta pentru un sistem care realizează atît schimb de energie cu mediul exterior cît și schimb de particule. Vom denumi *distribuție* dependența de H a densității ρ. Fiecărei distribuții îi corespunde o anumită repartizare a punctelor ansamblului virtual. Astfel, sînt studiate distribuțiile microcanonică, canonică și macrocanonică. Acestora le corespund respectiv ansamblul virtual microcanonic, canonic și macrocanonic. În cele ce urmează, intenționăm să studiem mai întîi distribuția microcanonică. Aceasta se realizează atunci cînd sistemul termodinamic considerat este izolat adiabatic. Energia totală a sistemului este constantă $H = E$. Cu alte cuvinte, ansamblul virtual este răspîndit pe hipersuprafața $H = E$.

Este evident că această distribuție este singulară deoarece în cadrul analizei clasice nu există o funcție ρ care să satisfacă ecuația de normare (I.16) și care să fie definită în tot spațiul Γ. Într-adevăr pentru a vedea aceasta, vom considera că spațiul Γ ar fi axa reală și $H = E$ ar fi realizat într-un punct al axei. Ar trebui să găsim o funcție $\rho(H)$ cu următoarele proprietăți:

$$\rho(H) = 0 \text{ exceptînd punctul } H = E$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(H)\, dH = 1. \tag{I.16}$$

În analiza clasică nu există o astfel de funcție. În matematicile moderne este definită o funcțională cu o asemenea proprietate, numită, impropriu „funcția" lui Dirac. $\rho(H - E)$. Generalizînd acest rezultat vom scrie pentru distribuția microcanonică

$$\rho = C\,\delta\,(H - E). \tag{I.17}$$

Constanta C se obține, în principiu, folosind condiția de normare

$$\int \rho\, d\Gamma = \int C\delta\,(H - E)\, d\Gamma = 1. \tag{I,17'}$$

Pentru a afla efectiv constanta C vom proceda în modul următor. Vom nota prin $\Omega\,(E)$ volumul în spațiu Γ închis în hipersuprafața de energie constantă E. Avem

$$\Omega(E) = \int^{E} d\Gamma. \tag{I.18}$$

Volumul cuprins între două suprafețe de energie constantă $E + \frac{1}{2}\,dE$ și $E - \frac{1}{2}\,dE$ va fi

$$\Omega\left(E + \frac{dE}{2}\right) - \Omega\left(E - \frac{dE}{2}\right) = \frac{\partial\Omega}{\partial E}\,dE. \tag{I.18'}$$

Reîntorcîndu-ne la formula (I.16) observăm că singura zonă în care integrandul este diferit de zero este în vecinătatea hipersuprafeței $H = E$. Aceasta înseamnă că putem scrie

$$\int C\delta\,(H - E)\, d\Gamma \approx C \int \delta(H - E) \int_{E - \frac{dE}{2}}^{E + \frac{dE}{2}} d\Gamma \approx C \int \delta(H - E)\, \frac{\partial\Omega}{\partial E}\, dE$$

și utilizînd acum proprietățile funcționalei δ avem

$$C \int \delta(H - E)\, \frac{\partial\Omega}{\partial E}\, dE = C\,\frac{\partial\Omega}{\partial E} = 1.$$

De aici avem

$$C = \frac{1}{\dfrac{\partial\Omega}{\partial E}}. \tag{I.19}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

sau

$$\rho = \frac{\delta(H - E)}{\frac{\partial \Omega}{\partial E}}. \tag{I.20}$$

În mod obișnuit se introduce o notație consacrată. Se definește „funcția de energie" a lui Gibbs ca

$$\Phi(E) = \ln \frac{\partial \Omega}{\partial E} \tag{I.21}$$

și atunci densitatea în spațiul fazelor se scrie

$$\rho = \delta(H - E) \cdot e^{-\Phi}$$

Să mai observăm că în ecuația (I.17') am fi putut scrie elementul de volum $d\Gamma$ și în alt mod. Într-adevăr, notînd prin $d\varepsilon$ elementul de hipersuprafață de pe hipersuprafața $H = E$ și prin $\vec{de}$ vectorul infinitezimal perpendicular pe suprafață, avînd mărimea $\frac{dE}{|\text{grad } E|}$, putem scrie $d\Gamma = d\varepsilon \, de = d\varepsilon \times$ $\times \frac{dE}{|\text{grad } E|}$. Am fi obținut în acest caz

$$\int C \, \delta(H - E) \, d\Gamma = \int C d\varepsilon \int \frac{\delta(H - E)}{|\text{grad } E|} dE = C \int \frac{d\varepsilon}{|\text{grad } E|} \tag{I.22}$$

sau $C^{-1} = \int \frac{d\varepsilon}{|\text{grad } E|}$, unde integrala se efectuează pe hipersuprafața de energie constantă E, iar $|\text{grad } E| = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_N}\right)^2\right]^{1/2}$.

Avem, prin urmare,

$$e^{-\Phi(E)} = \int_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{|\text{grad } E|}; \tag{I.23}$$

Această observație ne permite că înlocuim în valoarea medie a unei funcții integrarea de volum printr-o integrală pe hipersuprafața de energie constantă

$$\overline{F} = e^{-\Phi} \int_\Gamma \vec{F}(\vec{q}, \vec{p}) \, \delta(H - E) \, d\Gamma = e^{-\Phi} \int_\varepsilon \frac{F(\vec{q}, \vec{p})}{|\text{grad } E|} \, d\varepsilon. \tag{I.24}$$

Vom stabili în cele ce urmează două teoreme foarte utile în fizica statistică clasică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a) **Teorema echipartiției energiei.** Să notăm prin x_i totalitatea coordonatelor generalizate și impulsurilor conjugate ale unui sistem (indicele i parcurge valorile $1,2,\ldots,2N$, primele N valori corespunzînd coordonatelor și ultimele N impulsurilor). Să definim

$$F_i = x_i \frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad F_i \neq 0 \text{ pentru orice } i \tag{I.25}$$

și să observăm că în cazul distribuției microcanonice avem $H = E$. Suma tuturor mărimilor F_i se scrie

$$F = \sum F_i = \sum x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = \sum x_i \frac{\partial E}{\partial x_i} = \vec{r} \text{ grad } E \tag{I.26}$$

unde $\vec{r}$ este vectorul de poziție în spațiul fazelor Γ. Valoarea medie a mărimii F este

$$\overline{F} = e^{-\Phi} \int_{\varepsilon} \frac{\vec{r} \text{ grad } E}{|\text{grad } E|} \, d\varepsilon = e^{-\Phi} \int \vec{r} \, d\vec{\varepsilon} \tag{I.27}$$

unde $d\vec{\varepsilon}$ este un vector normal pe elementul de suprafață, avînd mărimea $d\varepsilon$.

Aplicînd teorema lui Gauss integralei de suprafață (I.27) obținem

$$\overline{F} = 2Ne^{-\Phi} \Omega. \tag{I.28}$$

Observînd faptul că fiecare F_i a adus aceeași contribuție la (I.28) avem

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{q_i}} = \overline{p_i \frac{\partial H}{p_i}} = e^{-\Phi} \Omega. \tag{I.29}$$

Această expresie reprezintă teorema echipartiției energiei generalizată. Cazul în care o coordonată nu apare în hamiltonian poate fi adus cu ușurință la cazul precedent.

Să presupunem că energia potențială a unui sistem termodinamic poate fi scrisă ca o funcție pătratică de coordonatele generalizate q_i (energia cinetică este o funcție pătratică de impulsurile generalizate). Utilizînd teorema lui Euler pentru funcții omogene de gradul 2, avem

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{I.30}$$

Calculînd valoarea medie a energiei totale, observăm că aceasta se obține prin însumarea a N termeni egali între ei datoriți impulsurilor și N (eventual mai puțini, dacă unele coordonate sînt ciclice) termeni egali între ei, și

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

egali cu primii, datoriți coordonatelor. Fiecare termen al mediei are valoarea

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} e^{-\Phi} \Omega. \tag{I.31}$$

Aceasta este teorema echipartiției energiei din statistica clasică. Ea ne spune că fiecărui termen pătratic de coordonate sau impulsuri din expresia hamiltonianului îi corespunde aceeași energie medie. După cum vom vedea mai tîrziu, teorema echipartiției energiei, nu este verificată de statistica cuantică, ea fiind corectă numai la trecerea asimptotică spre statistica clasică.

b) **Teorema virialului.** În spiritul lucrărilor lui Clausius, să definim o mărime

$$[V] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{1}{2} \vec{q} \cdot \frac{\partial H}{\partial \vec{q}} \tag{1.32}$$

pe care să o numim *virial*. În general, semnificația virialului este greu de lămurit. În cazul particular (foarte frecvent de altfel) în care coeficienții formei pătratice de impulsuri care reprezintă energia cinetică în expresia energiei totale nu depind de coordonate, $-\frac{\partial H}{\partial q_i}$ reprezintă componenta forței generalizate de-a lungul coordonatei indiciate cu i. Din cele de mai sus rezultă direct că dacă nu există coordonate ciclice, avem

$$\overline{E}_{\text{cinetică}} = \overline{[V]}. \tag{I.33}$$

Aceasta este teorema virialului.

Trebuie să menționăm mai întîi că teorema virialului își păstrează valabilitatea și în statistica cuantică. Apoi, această teoremă ne permite să obținem o serie de relații statistice foarte interesante, independente de forma funcțiilor termodinamice. Să calculăm, spre exemplu, presiunea unui gaz perfect monoatomic asupra pereților vasului în care se află. Notînd prin $\vec{F}_i (F_{x_i}, F_{y_i}, F_{z_i})$ componentele carteziene ale forței asupra atomului i avem

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} m_i \overline{(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \overline{(F_{x_i} x_i + F_{y_i} y_i + F_{z_i})}. \tag{I.34}$$

Gazul fiind perfect, singura forță exercitată asupra sa este din partea pereților vasului în care se află. Media microcanonică a forței exercitate asupra gazului este presiunea gazului $\overline{p}$ (cu semnul minus) înmulțită cu elementul de suprafață. Avem, prin urmare,

$$\overline{[V]} = \frac{1}{2} \overline{p} \oint_{S_{\text{recipient}}} \vec{r} \cdot d\vec{f} \tag{I.35}$$

unde $\vec{r}$ este raza vectoare a elementului (df_x, df_y, df_z) a suprafeței recipientului în care se află gazul. Aplicînd teorema lui Gauss obținem

$$\overline{[V]} = \frac{3}{2}\overline{pV} = \overline{E}_{\text{cin}} = 3n\,\varepsilon_i = \frac{3}{2}ne^{-\Phi}\cdot\Omega$$

sau, de aici

$$pV = ne^{-\Phi}\,\Omega. \tag{I.36}$$

I.5. SEMNIFICAȚIA STATISTICĂ A TEMPERATURII

După cum se vede din paragraful precedent, trebuie să-i atribuim termenului $e^{-\Phi}\,\Omega$ un rol important. Să analizăm, în cele ce urmează, semnificația sa. Să considerăm în acest scop un ansamblu de două sisteme cvasiindependente, care sînt în echilibru termodinamic. Vom mai considera că între cele două sisteme nu există un schimb de particule.

Fie Γ_1 spațiul fazelor al primului sistem și Γ_2 al celui de-al doilea. Fie Γ spațiul fazelor ansamblului celor două sisteme. În condițiile date putem scrie, evident,

$$d\Gamma = d\Gamma_1\,d\Gamma_2 \quad \text{și} \quad H = H_1 + H_2 + H_{\text{int}}. \tag{I.37}$$

Așa cum spuneam, atunci cînd cele două sisteme (1) și (2) sînt la echilibru și cînd volumele lor sînt mari astfel încît energia de interacțiune este mică în comparație cu energia totală, putem considera $H \approx H_1 + H_2$. Să calculăm, ca pas ajutător, volumul inclus în interiorul hipersuprafeței $H \approx E$. Ținînd cont de relațiile (I.21) și (I.23) precum și de faptul că $H_1 \approx E_1$ și $H_2 \approx E_2$, obținem șirul de egalități

$$\Omega = \int^{E} d\Gamma = \int^{E} d\Gamma_2 \int^{E-E_2} d\Gamma_1 = \int^{E} d\Gamma_2 \Omega_1\,(E - E_2) = \tag{I.38}$$

$$= \int^{E} e^{\Phi(E_2)}\,\Omega\,(E - E_2)\,dE_2.$$

Să calculăm acum media funcției $e^{-\Phi_1(E_1)}\,\Omega_1\,(E_1)$. Avem, ținînd cont de (I.24),

$$\overline{e^{-\Phi_1}\Omega_1} = e^{-\Phi}\int_{\Gamma} e^{-\Phi_1(E_1)}\,\Omega_1\,(E_1)\,\delta\,(E - H)\,d\Gamma$$

sau

$$\overline{e^{-\Phi_1}\Omega_1} = e^{-\Phi}\int^{E} d\Gamma_2 \int_{\Gamma_1} e^{-\Phi_1(E_1)}\,\Omega_1\,(E_1)\delta\,(E - E_2 - E_1)\,d\Gamma_1 =$$

$$= e^{-\Phi}\int^{E} d\Gamma_2 \int_{\Gamma_1} e^{-\Phi_1(E_1)}\,\Omega_1\,(E_1)\,\delta\,(E - E_2 - E_1)\,e^{\Phi_1(E_1)}\,dE_1 =$$

$$= e^{-\Phi}\int^{E} d\Gamma_2\,\Omega_1\,(E - E_2) = e^{-\Phi}\,\Omega. \tag{I.39}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede că media unei expresii definite pentru sistemul (1) se exprimă cu ajutorul unei funcții definite pentru ansamblul celor două sisteme. În mod similar, deci

$$\overline{e^{-\Phi_2}\,\Omega_2} = e^{-\Phi}\,\Omega. \tag{I.40}$$

sau

$$\overline{e^{-\Phi_2}\,\Omega_2} = \overline{e^{-\Phi_1}\Omega_1}. \tag{I.41}$$

Deoarece deducția de mai sus a avut un caracter general, rezultă că mărimea $e^{-\Phi}\,\Omega$ reprezintă un parametru macroscopic egal la toate sistemele în echilibru termodinamic. Prin urmare, ea este analogul statistic al temperaturii empirice. Pentru a face ca ecuația (I.46) să coincidă cu ecuația gazelor perfecte este necesar să luăm

$$e^{-\Phi}\,\Omega = kT. \tag{I.42}$$

Această alegere concordă, așa cum era de așteptat, cu ceea ce știm din cursurile elementare de teoria cinetică a gazelor despre ecuația (I.41). Constanta k este cunoscută constantă a lui Boltzmann

$$k = (1{,}38054 \pm 0{,}00018) \cdot 10^{-26}\ \text{J/grad}.$$

I.6. SEMNIFICAȚIA STATISTICĂ A ENTROPIEI

Distribuția microcanonică se pretează cel mai bine la obținerea semnificației statistice a entropiei deoarece distribuția microcanonică este destinată sistemelor izolate adiabatic, în echilibru termodinamic; or, așa cum știm, entropia caracterizează termodinamic tocmai astfel de sisteme. Identificînd energia totală a sistemului E cu energia sa internă U, avem, în conformitate cu principiul al doilea al termodinamicii

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}E + \sum \frac{A_i}{T}\,da_i \tag{I.43}$$

unde A_i sînt forțe generalizate, conjugate deplasărilor generalizate a_i. Și unele și altele sînt parametri macroscopici termodinamici.

Volumul Ω din interiorul unei hipersuprafețe de energie constantă din spațiul fazelor depinde, evident, de energie și de parametrii a_i (de obicei a_i reprezintă volumul, pentru fluide, sau inducția $\vec{D}$ pentru dielectrici în cîmp electric, etc.). Să scriem expresia diferențialei lui Ω.

Avem

$$\mathrm{d}\Omega = \frac{\partial \Omega}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \sum \frac{\partial \Omega}{\partial a_i}\,\mathrm{d}a_i. \tag{I.44}$$

Observăm de aici, deja, că trebuie să existe o relație între S și Ω.

Să analizăm mai în detaliu cel de-al doilea termen al sumei. Accentuăm de la început că parametrii a_i nu au nimic de-a face cu coordonatele sau impulsurile generalizate $\vec{q}$ și $\vec{p}$. Mai mult chiar, în spiritul idealizării realizate de Ehrenfest vom presupune că avem de-a face cu așa-numita "modificare adiabatică a parametrilor macroscopici a_i", pe care o realizăm la coordonate generalizate $\vec{q}$ și impulsuri conjugate $\vec{p}$ nemodificate.

Scriind că variația energiei sistemului se datorează, în transformări adiabatice, exclusiv lucrului mecanic efectuat de forțele exterioare, avem

$$\overline{\Delta E} = -\sum A_i \, da_i$$

unde

$$A_i = -e^{-\Phi} \oint_{\varepsilon} \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_{\vec{q},\vec{p}}}{|\operatorname{grad} E|} \, d\varepsilon.$$

Printr-un raționament matematic destul de complicat (vezi Anexa B) se poate arăta că

$$\sum \frac{\partial \Omega}{\partial a_i} \, da_i = -\oint_{\varepsilon} \frac{\sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_{\vec{p},\vec{q}}}{|\operatorname{grad} E|} \, da_i \, d\varepsilon = e^{\Phi} \sum A_i \, da_i.$$

Dacă vom calcula $d\ln\Omega$ vom avea

$$d\ln \Omega = \frac{1}{\Omega e^{-\Phi}} dE + \frac{\sum A_i \, da_i}{\Omega e^{-\Phi}} = \frac{1}{k}\left[\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T}\sum A_i \, da_i\right] = \frac{1}{k} dS$$

de unde

$$S = k \ln \Omega + \text{const.} \qquad (I.47')$$

Înainte de a valorifica formula (I.47') se observă că în expresia entropiei avem un logaritm dintr-o mărime care are dimensiunea $[q \cdot p]^N$ sau [acțiune]^N. Deoarece logaritmul dintr-o mărime cu dimensiuni este lipsit de sens, înseamnă că constanta de integrare trebuie astfel aleasă încît să „repare" dimensional expresia. Vom avea deci

$S = k \ln \Omega - k \ln$ [acțiune unitate]$^N + k$ (constantă pură).

Din motive care se pot intui de pe acum, dar care vor deveni clare mai tîrziu, s-a ales ca unitate naturală de acțiune constanta lui Planck $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Aceasta înseamnă că în formula (I.18) am fi putut lua de la început

$$\Omega = \frac{1}{h^N}\int^E d\Omega \tag{I.45}$$

și la fel în (I.20')

$$\rho = \frac{e^{-\Phi}\cdot\delta(H-E)}{h^N}. \tag{I.46}$$

Neglijînd pentru moment constanta suplimentară adimensională din expresia entropiei, și folosind expresia (I.45) pentru volum ajungem la formula lui Boltzmann, fundamentală în fizica statistică

$$\boxed{S = k\ln\Omega.} \tag{I.47}$$

Astfel, este exprimată entropia unui sistem în funcție de volumul ocupat de ansamblul reprezentativ în spațiul fazelor Γ.

I.7. ENTROPIA UNUI GAZ PERFECT. PARADOXUL LUI GIBBS

Să calculăm cu ajutorul formulei (I.47) entropia unui gaz perfect monoatomic situat într-un volum V. Calculul este util atît intrinsec cît mai ales pentru concluziile generale pe care le vom desprinde din el. Vom considera că toate moleculele gazului sînt identice între ele. Fie N numărul moleculelor. (Atenție, N nu mai reprezintă numărul de grade de libertate al sistemului; acesta este acum $3N$.) Avem

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}}\int^E dP\, dQ \tag{I.48}$$

unde prin dP am notat elementul de volum din spațiul impulsurilor $dp_{1x}\, dp_{1y}\, dp_{1z}\ldots dp_{Nx}\, dp_{Ny}\, dp_{Nz}$, iar prin dQ am notat elementul de volum din spațiul configurațiilor.

Este evident că deoarece energia totală a gazului se scrie

$$E = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \tag{I.49}$$

integrarea pe spațiul configurațiilor se va extinde, pentru fiecare moleculă, pînă la pereții vasului și vom avea

$$\int dQ = V^N. \tag{I.50}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala pe spațiul impulsurilor va fi egală cu volumul unei sfere în spațiul cu $3N$ dimensiuni avînd (raza $\sqrt{2mE}$ (vezi (I.49)). Pentru N suficient de mare acesta este bine exprimat prin expresia

$$\frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}} \tag{I.51}$$

unde e este baza logaritmilor naturali. Avem deci

$$\Omega \approx \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{4\pi m E e}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}}. \tag{I.52}$$

De aici, calculînd entropia $S = k \ln \Omega$, avem

$$S = Nk \left[\ln V + \ln \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3Nk}{2} \tag{I.53}$$

Sub această formă entropia este o funcție caracteristică, ea depinzînd — în conformitate cu prevederile termodinamicii — de parametri E, V și N. Utilizînd teorema echipartiției energiei, $\frac{E}{N} = \frac{3k}{2} T$, putem scrie entropia și sub forma

$$S = Nk \left[\ln V + \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3Nk}{2} \tag{I.54}$$

dar de data aceasta entropia este derivata energiei libere (cu semn schimbat) și nu funcția caracteristică corespunzătoare problemei. Într-adevăr, aici, entropia depinde de V, T și N.

Paradoxul lui Gibbs. Expresia (I.53) a entropiei unui gaz perfect conduce, așa cum a observat Gibbs la un rezultat paradoxal. Într-adevăr, să considerăm două incinte avînd volumele V_1 respectiv V_2, în care este introdus *același gaz* perfect monoatomic. Să presupunem că cele două incinte se află în echilibru termodinamic. Să juxtapunem cele două incinte și să înlăturăm peretele despărțitor. Este evident că starea gazului nu se modifică deoarece am presupus că gazul din cele două incinte era în echilibru. Entropia totală a sistemului care, așa cum știm, este o funcție caracteristică extensivă este evident egală cu suma entropiilor, $S = S_1 + S_2$, deoarece prin îndepărtarea peretelui despărțitor, nu s-a produs *nici o modificare* a sistemului. Să calculăm entropia sistemului în două moduri. Entropia sis-

temului total (cu volum $V_1 + V_2$, număr de particule $N_1 + N_2$ și energie $E_1 + E_2$) este, conform formulei (I.53),

$$S_T = k\,(N_1 + N_2)\left[\ln(V_1 + V) + \ln\left(\frac{4\pi m(E_1 + E_2)}{3(N_1 + N_2)\,h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3(N_1 + N_2)k}{2}.$$

Entropia totală exprimată ca sumă a celor două entropii ale componentelor va fi

$$S_1 + S_2 = kN_1\left[\ln V_1 + \ln\left(\frac{4\pi mE_1}{3\,N_1h^2}\right)^{3/2}\right] + kN_2\left[\ln V_2 + \right.$$

$$\left. + \ln\left(\frac{4\pi mE_2}{3N_2h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3(N_1 + N_2)k}{2}.$$

Să scădem cele două expresii, observînd că $\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2}$.

Vom avea

$$S_T - S_1 - S_2 = \Delta S = k\left[N_1 \ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}\right]: \qquad \text{(I.55)}$$

Rezultatul este paradoxal deoarece în mod evident cele două expresii ale entropiei totale trebuia să fie identice, iar diferența lor nulă! Este de neconceput ca prin simpla ridicare a peretelui ce desparte două vase conținînd gaze cu molecule identice, în echilibru termodinamic, să se modifice entropia sistemului.

Soluționarea acestui paradox, intuită chiar de Gibbs, pornește de la observarea faptului că la calcularea volumului din spațiul fazelor din interiorul unei hipersuprafețe de energie constantă, nu am ținut seama de identitatea moleculelor sistemului, ceea ce se repercutează evident și asupra expresiei entropiei.

Să considerăm un sistem de N particule identice (în cazul nostru moleculele gazului). Efectuînd o permutare a unui număr de molecule într-o stare dinamică dată *este evident că starea dinamică a sistemului nu s-a modificat* Însă în spațiul fazelor Γ, celor două stări, identice din punct de vedere dinamic, *le corespund două puncte reprezentative distincte.* Aceasta înseamnă că în fond unei singure stări dinamice a sistemelor îi corespund $N!$ puncte distincte. Dată fiind uniformitatea repartizării punctelor ansamblului virtual în spațiul fazelor, rezultă că prin procedeul folosit de noi pînă acum, am atașat unei stări dinamice un volum de $N!$ ori mai mare decît era necesar.

Pentru ca ansamblul virtual construit de noi să corespundă, într-adevăr, unor stări dinamice diferite (și acelorași condiții macroscopice) este necesar să împărțim volumul din spațiul Γ calculat anterior la $N!$ (avîndu-se în

vedere uniformitatea distribuției punctelor ansamblului virtual în spațiul fazelor în zonele accesibile datorită restricțiilor macroscopice).

Aceasta înseamnă că ar trebui să scriem pentru gazul perfect monoatomic

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int^{E} d\Gamma \tag{I,56}$$

sau dacă avem σ componente, formate fiecare din respectiv $N_1, N_2, \ldots, N_\sigma$ componente identice ($N_1 + N_2 + \cdots + N_\sigma = N$), ar trebui să avem

$$\Omega = \frac{e^{-\Phi}}{h^{3N} \Pi_i N_i!} \int^{E} d\Gamma \tag{I.56'}$$

ceea ce ar conduce la o densitate ρ în spațiul fazelor

$$\rho = \frac{e^{-\Phi}}{h^{3N} \Pi_i N_i!} \delta(H - E). \tag{I.57}$$

Introducînd formula (I.56) în (I.47) și reconsiderînd situația care ne-a condus la paradoxul lui Gibbs, avem, folosind formula lui Stirling: $\ln N! \approx \approx N \ln N - N$, expresiile

$$S_1 = kN_1 \left[\ln V_1 - \ln N_1 + \ln \left(\frac{4\pi m E_1}{3 N_1 h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5 N_1 k}{2}$$

$$S_2 = kN_2 \left[\ln V_2 - \ln N_2 + \ln \left(\frac{4\pi m E_2}{3 N_2 h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5 N_2 k}{2}$$

$$S_T = k(N_1 + N_2) \left[\ln (V_1 + V_2) - \ln \left[\frac{4\pi m (E_1 + E_2)}{3(N_1 + N_2) h^2} \right]^{3/2} + \frac{5(N_1 + N_2) k}{2} \right.$$

și se observă că în acest mod paradoxul lui Gibbs este înlăturat, căci $S_T - S_1 - S_2 = \Delta S = 0$. Prin urmare, entropia unui gaz monoatomic format din molecule identice se va scrie

$$S = kN \left[\ln v + \ln \left(\frac{4\pi m E}{3 N h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5 N k}{2} \tag{I.58}$$

unde $v = \frac{V}{N}$ este volumul total raportat la numărul de molecule sau volumul molecular accesibil.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Să mai observăm că putem scrie calculînd Φ

$$\frac{\ln \Omega - \Phi}{N} \approx \frac{\ln N}{N} \xrightarrow[N \text{ foarte mare}]{} 0$$

ceea ce înseamnă că putem scrie entropia și sub forma

$$S = k\Phi = k \ln \frac{d\Omega}{dE}. \tag{I.47''}$$

I.8. SEMNIFICAȚIA TERMODINAMICĂ A REZULTATELOR OBȚINUTE

Am fi tentați să credem că formula (I.47) este un fel de cheie a tuturor problemelor din fizica statistică. Fără a încerca să-i minimalizăm valoarea, vom arăta în cele ce urmează că ea este valabilă numai în cadrul strict al distribuției microcanonice. Pentru aceasta vom porni de la condiția cea mai generală a echilibrului termodinamic

$$(\delta S)_{U,V,N} \leqslant 0 \tag{I.59}$$

unde δ are semnificația de deplasare virtuală posibilă a sistemului. Și aici, ca în mecanică, vom presupune că deplasarea virtuală este independentă de timp și asigură existența entropiei în stările deplasate.

Este evident că entropia definită în (I.47) nu poate fi folosită pentru a investiga condiția de echilibru (I.59) deoarece densitatea de probabilitate ρ pentru stări de echilibru nu este definită decît pe hipersuprafața de energie constantă, iar pe această suprafață ea este uniformă. Condiția (I.59) nu cere să părăsim hipersuprafața de energie constantă (vezi indicele de la paranteză), ci solicită alterarea distribuirii uniforme pe hipersuprafață. Este evident că formula (I.47) nu e corespunzătoare deoarece ea ne dă o expresie „geometrică" a entropiei prin logaritmul volumului din interiorul hipersuprafeței de energie constantă. Va trebui deci să găsim o formulă mai generală pentru entropie, care în cazul distribuției microcanonice să se reducă la expresia (I.47).

Urmînd o sugestie prezentă în lucrările lui Boltzmann și Gibbs, vom defini entropia pentru un sistem de N puncte materiale ca

$$\boxed{S = \frac{-1}{h^{3N} N!} \int k \rho \ln \rho \, d\Gamma.} \tag{I.60}$$

Definind mărimea

$$\eta = \ln \rho \tag{I.61}$$

pe care, în spiritul lucrărilor lui Gibbs, o vom numi *indice de probabilitate*, avem evident

$$S = \frac{-k}{h^{3N}N!}\int \eta e^{\eta} d\Gamma = -k\overline{\eta}. \tag{I.62}$$

Putem verifica ușor faptul că pentru distribuția microcanonică expresia lui S definită în (I.60) se reduce la expresia dată la sfîrșitul paragrafului precedent.

Într-adevăr *pe hipersuprafața* de energie constantă $\rho \sim e^{-\Phi}$, $\ln \rho \sim -\Phi$, și utilizînd același truc ca în paragraful I.4 pentru a trece de la integrala pe spațiul fazelor la integrala pe energii, avem

$$S = \frac{k}{h^{3N}N!}\int \Phi e^{-\Phi}\delta(H-E)\, d\Gamma \approx k\,\Phi(E) \approx + k \ln \Omega$$

unde am folosit relația (I.47″).

Să modificăm, printr-o mică variație, distribuția microcanonică pe hipersuprafața de energie constantă. Vom scrie

$$\rho' = \text{const.}\ \ e^{-\Phi+\Delta\Phi}\delta(H-E) \tag{I.63}$$

unde $\Delta\Phi$ reprezintă o funcție de coordonate și impulsuri, care produce variația distribuției ansamblului virtual pe hipersuprafața de energie constantă. Deoarece ρ' este tot o funcție de distribuție avem

$$\int e^{-\Phi}\delta(H-E)\, d\Gamma = \int e^{-\Phi+\Delta\Phi}\delta(H-E) d\Gamma = 1. \tag{I.64}$$

Variația distribuției am realizat-o rămînînd pe hipersuprafața de energie constantă. Va trebui să arătăm că entropia unui sistem pentru orice stare variată este mai mică decît entropia stării de echilibru, adică

$$\int(-\Phi+\Delta\Phi)\, e^{-\Phi+\Delta\Phi} d\Gamma\, \delta(H-E) > \int -\Phi e^{-\Phi}\, \delta(H-E)\, d\Gamma. \tag{I.65}$$

Φ fiind constant în raport cu variabilele de integrare, se poate simplifica cu $e^{-\Phi}$ și avem

$$\int(-\Phi+\Delta\Phi)\, e^{\Delta\Phi}\delta(H-E)\, d\Gamma > \int -\Phi\delta(H-E) d\Gamma. \tag{I.66}$$

Înmulțind ecuația (I.64) cu $(1-\Phi)\, e^{\Phi}$ obținem

$$\int(1-\Phi)e^{\Delta\Phi}\delta(H-E) d\Gamma = \int (1-\Phi)\delta(H-E) d\Gamma \tag{I.67}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și scăzînd din (I.66) obținem

$$\int[(\Delta\Phi - 1)e^{\Delta\Phi} + 1]\delta(H - E)\mathrm{d}\Gamma > 0 \tag{I.68}$$

ceea ce este întotdeauna adevărat, excluzînd cazul $\Delta\Phi = 0$.

Aceasta înseamnă că definiția dată entropiei în (I.60) are o semnificație termodinamică foarte generală coincizînd cu expresia (I.47) în cazul distribuției microcanonice și avînd atributele entropiei în cazul general.

I.9. DISTRIBUȚIA CANONICĂ

Deși distribuția microcanonică joacă, în principiu, un rol fundamental în mecanica statistică, în aplicațiile practice este mai puțin folosită, dacă lăsăm la o parte cazuri pur academice de tipul celui discutat mai sus (gaz perfect monoatomic) sau altele similare. Aceasta deoarece condițiile macroscopice impuse sistemului (conservare perfectă a energiei, a numărului de grade de libertate) exclud practic investigarea în vreun mod a sistemului (de exemplu, nu avem cum să măsurăm temperatura sistemului). De aceea, încă de la începutul dezvoltării mecanicii statistice s-a simțit necesitatea găsirii unor distribuții care să corespundă unor condiții termodinamice mai realiste. Ca prim exemplu, vom studia distribuția corespunzătoare unui sistem scufundat într-un termostat, în echilibru termic cu acesta, dar fără a realiza schimb de particule cu termostatul. Utilizînd terminologia lui Gibbs, vom denumi distribuția statistică corespunzătoare acestui sistem *distribuție canonică*.

Fie două sisteme în echilibru termic, dintre care sistemul (2) îl vom numi termostat și sistemul (1) va fi cel a cărui distribuție dorim să o aflăm. Vom presupune că întotdeauna $E_2 \gg E_1$ și $N_2 \gg N_1$, cu condiția ca atît N_2 cît și N_1 să fie numere foarte mari. Presupunem că energia totală a ansamblului termostat-sistem poate fi scrisă ca suma energiilor componentelor (se neglijează partea de interacțiune, cu semnificație doar calitativă)

$$H = E = E_1 + E_2. \tag{I.69}$$

Vom presupune că atît ansamblului termostat-sistem, cît și termostatului singur le corespund distribuții microcanonice. Deoarece termostatului îi corespunde o distribuție microcanonică putem spune că probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului (1) să se găsească într-un element de volum din vecinătatea punctului $\vec{q}_1$, $\vec{p}_1$ din spațiul fazelor sistemului (1) este proporțională cu volumul integral accesibil punctului reprezentativ al termostatului $\Omega_2(E - E_1)$, deoarece singura restricție la care este supus termostatul este ca energia sa să fie $E - E_1$. Prin urmare, putem scrie

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) \approx \Omega_2(E - E_1) \tag{I.70}$$

Dar $k \ln \Omega_2 (E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2 = E} + \cdots$

$$\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \tag{I.71}$$

unde T este temperatura termostatului. Am folosit aici relația cunoscută dintre derivata parțială în raport cu energia a entropiei și temperatura absolută. Avem prin urmare

$$\Omega_2(E - E_1) \approx \exp \left[\frac{S_2(E)}{k} \right] \exp \left(\frac{-E_1}{kT} \right), \tag{I.72}$$

Primul factor este, din punctul de vedere al sistemului considerat, o mărime constantă. Vom putea deci scrie

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

sau dacă ne aducem aminte că pentru noi termostatul a fost numai un mijloc de definire a densității de probabilitate ρ, vom putea renunța la indicele 1 și înlocui E_1 prin $H(q, p)$; obținem, în sfîrșit,

$$\rho = \text{const} \cdot e^{-\frac{H}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{kT}}. \tag{I.73}$$

Aceasta este distribuția densității de probabilitate pentru sistemul considerat și se numește *distribuție canonică*. Constanta din formula de mai sus se poate obține ușor punînd condiția

$$\int^{\Gamma} \rho \, d\Gamma = 1. \tag{I.74}$$

Obținem evident

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma. \tag{I.75}$$

Această funcție de o importanță deosebită o vom denumi *funcție de partiție* (*partition function*, în engleză, *Zustandsumme* în germană). Din motive similare cu cele analizate în cazul distribuției microcanonice, această expresie se scrie frecvent pentru un sistem cu N grade de libertate

$$Z = \frac{1}{h^N} \int e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma \tag{I.76}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde h este constanta lui Planck. Dacă sistemul termodinamic este compus din N subsisteme identice, fiecare avînd f grade de libertate, vom avea, din motive evidente,

$$Z = \frac{1}{h^{Nf} N!} \int e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{kT}} \, d\Gamma. \tag{I.77}$$

Cunoscînd funcția de distribuție ρ putem calcula valoarea medie pentru orice mărime microscopică dinamică a sistemului considerat. Într-adevăr, fie $X(q, p)$, o astfel de mărime, vom avea pentru un sistem cu N particulele identice

$$\overline{X} = \frac{\frac{1}{h^{Nf} N!} \int X e^{-\frac{H}{kT}} \, d\Gamma}{\frac{1}{h^{Nf} N!} \int e^{-\frac{H}{kT}} \, d\Gamma} = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^{Nf} N!} \int X e^{-\frac{H}{kT}} \, d\Gamma = \frac{\int X e^{-\frac{H}{kT}} \, d\Gamma}{\int e^{-\frac{H}{kT}} \, d\Gamma}, \tag{I.78}$$

Observăm că la calcularea valorii medii putem folosi fie definiția (I.75) pentru funcția de partiție, fie definiția (I.76).

Pentru un sistem care este supus unor constrîngeri macroscopice (volum finit, și dat, inducție electrică dată, etc.) este recomandabil să exprimăm aceasta explicit, spunînd că hamiltonianul H depinde și de acești parametri, adică $H = H(q, p, a_1, \ldots, a_n) = H(q, p, a)$. Se observă că funcția de partiție Z depinde de temperatura T și tocmai de acești parametri a_i. (Am fi putut proceda și direct, efectuînd integrarea în concordanță cu condițiile macroscopice, rezultatul ar fi fost același dar metoda de lucru mult mai „ascunsă"). Să scriem

$$d \ln Z = \frac{1}{Z} \int H e^{-\frac{H(q, p, a)}{kT}} \, d\Gamma \cdot \left(\frac{dT}{kT^2} \right) - \sum \frac{da_i}{ZkT} \times$$

$$\times \int \frac{\partial H}{\partial a_i} e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p}, a)}{kT}} \, d\Gamma.$$

Semnificația celor două expresii de sub integrală este evidentă. Avem

$$U = \frac{1}{Z} \int H e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p}, a)}{kT}} \, d\Gamma \text{ și } A_i = \frac{1}{Z} \int \frac{\partial H}{\partial a_i} e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p}, a)}{kT}} \, d\Gamma \tag{I.79}$$

unde U este energia internă, iar A_i sînt forțele (macroscopice) generalizate care acționează asupra sistemului. Avem deci

$$d(k \ln Z) = \frac{U dT}{T^2} - \frac{1}{T} \sum A_i da_i. \tag{I.80}$$

Observînd că $-\sum A_i\, da_i = -\,dU + T\,dS$ partea dreaptă a expresiei (I.80) devine $d\left(\frac{-U+TS}{T}\right)$; avem, notînd prin F energia liberă a sistemului, $d(k \ln Z) = -d\left(\frac{F}{T}\right)$

sau

$$F = -kT \ln Z \tag{I.81}$$

o formulă care dă legătura între o mărime tipic termodinamică — energia liberă F — și una esențial legată de stare dinamică a sistemului — funcția de partiție Z. Ecuația de mai sus se scrie adesea și sub forma următoare pentru un sistem de N particule identice

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{1}{h^{fN} N!} \int e^{-\frac{H(\vec{p},\,\vec{q},\,a)}{kT}}\, d\Gamma. \tag{I.82}$$

În această expresie se observă mai ușor semnificația distribuției canonice folosite.

Expresia (I.81) stă la baza mecanicii statistice clasice a sistemelor care nu realizează schimb de particule cu mediul înconjurător. Nu ne vom opri aici la aplicații deoarece, așa cum vom vedea în capitolele speciale dedicate aplicațiilor, implicațiile cuantice sînt atît de importante încît nu are sens abordarea unor probleme concrete, care trebuie părăsite de îndată ce se încearcă o confruntare cu experiența.

Este însă util în acest moment că ne punem două probleme: a) mecanica statistică ne oferă numai funcțiile caracteristice necesare termodinamicii, sau ne poate oferi mai multe informații macroscopice despre sistemele considerate? b) sînt cumva distribuțiile microcanonică și canonică foarte diferite sau nu? Răspunsul la ambele întrebări îl vom furniza folosind distribuția canonică.

I.10. FLUCTUAȚIILE ENERGIEI ÎN CAZUL DISTRIBUȚIEI CANONICE

Să observăm că oricare dintre distribuții ne permite în principiu, să calculăm valoarea medie a oricărei mărimi. Or, din practica de laborator se știe că la caracterizarea prin măsurători a oricărei mărimi, alături de valoarea medie a mărimii, o mare importanță practică o are abaterea pătratică medie și fluctuația relativă a mărimii respective. Dacă mărimea măsurată este A, vom numi abatere pătratică medie expresia $\overline{A^2} - (\overline{A})^2 = \Delta A^2$ și fluctuație relativă expresia

$$\frac{\sqrt{\overline{A^2} - \overline{A}^2}}{\overline{A}} = \frac{\Delta A}{\overline{A}};$$

Vedem deci, răspunzînd prin aceasta la întrebarea a), că fizica statistică ne permite să calculăm nu numai funcțiile termodinamice necesare, dar și fluctuațiile unor mărimi macroscopice, ceea ce este considerabil mai mult decît ceea ce ne poate oferi termodinamica.

Calculînd cu ajutorul distribuției canonice fluctuația relativă a energiei sistemului vom răspunde și la întrebarea b).

Să notăm prin U valoarea medie a energiei. Avem evident

$$\int d\Gamma [U - H(p, q)] e^{-\beta(H-F)} = 0 \tag{I.83}$$

unde am introdus sub integrală, pentru convenienţă, și factorul constant $e^{-\beta F}$, β fiind egal cu $1/kT$, iar F fiind energia liberă.

Derivînd expresia în raport cu β și ținînd cont de faptul că energia internă U și energia liberă F depind de temperatură, avem

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int d\Gamma (U-H)\left(F - H + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}\right) e^{\beta(F-H)} = 0. \tag{I.84}$$

Dar $\beta \dfrac{\partial F}{\partial \beta} = -T \dfrac{\partial F}{\partial T}$ și ținînd cont de faptul că $\dfrac{\partial F}{\partial T} = -S$ și $F + TS = U$, rezultă că avem

$$kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = \overline{(U-H)^2} = \overline{(\overline{H} - H)^2} = \overline{H}^2 - (\overline{H})^2. \tag{I.85}$$

Dar $\dfrac{\partial U}{\partial T} = C_v$, unde C_v este capacitatea calorică la volum constant și avem astfel pentru fluctuația relativă, expresia

$$\frac{\Delta H}{\overline{H}} = \frac{\sqrt{\overline{H^2} - (\overline{H^2})}}{\overline{H}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_v}}{\overline{H}}. \tag{I.86}$$

De aici se vede ușor că pentru un sistem termodinamic compus din N subsisteme identice (de exemplu molecule) avînd $C_v \sim N$ și $\overline{H} \sim N$ obținem că fluctuația relativă este de ordinul

$$\frac{\Delta H}{\overline{H}} = \frac{\sqrt{\overline{H^2} - (\overline{H})^2}}{\overline{H}} \approx \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{I.87}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta, pentru N de ordinul de mărime al numărului moleculelor de gaz la presiune normală dintr-un centimetru cub $N \approx 10^{18}$, ne dă pentru fluctuația relativă a energiei

$$\frac{\Delta H}{H} \approx 10^{-9}. \tag{I.88}$$

Se vede de aici că, în condiții obișnuite, fluctuația relativă este neglijabilă, ceea ce înseamnă că sistemul considerat are valori ale energiei care variază insensibil în jurul energiei interne termodinamice (egală cu media hamiltonianului pentru distribuția canonică).

De aici tragem concluzia că în imensa majoritate a cazurilor distribuția canonică ne conduce la aceleași rezultate ca și distribuția microcanonică, avînd însă avantajul că este mult mai ușor de mînuit matematic și că ne furnizează o funcție caracteristică mult mai utilă termodinamicii.

Acest fapt se mai poate interpreta geometric în sensul că ansamblul virtual canonic este răspîndit și în afara hipersuprafeței $H = U$, dar că în esență el este înghesuit pe această hipersuprafață și în imediata ei vecinătate.

S-ar putea trage de mai sus concluzia, eronată, că fluctuațiile sînt întotdeauna mici și că, de fapt, calculul lor este o problemă pur academică. Vom vedea mai tîrziu că acest lucru nu este adevărat și că din calcularea fluctuațiilor vom obține o sumedenie de date utile.

I.11. DISTRIBUȚIA MACROCANONICĂ

Atunci cînd am trecut de la distribuția microcanonică la cea canonică, am pornit de la observația — fizic corectă — că este imposibil să izolăm energetic perfect un sistem termodinamic; chiar dacă am reuși să realizăm acest lucru, nu am avea nici o cale de investigare a sistemului izolat, pur și simplu fiindcă măsurarea temperaturii cu termometrul ar însemna o violare a izolării energetice.

O observație similară, poate mai puțin gravă, se poate face pe seama distribuției canonice. Interzicerea schimbului de particule a sistemului considerat cu mediul exterior constituie o restricție severă, mai ales atunci cînd se studiază sisteme termodinamice omogene pe porțiuni. De aceea, pasul următor firesc este acela de a găsi funcția de distribuție pentru un sistem care schimbă și energie, și particule cu mediul exterior.

În spațiul Γ, de data aceasta, sistemului considerat de noi îi pot corespunde ansambluri virtuale distribuite în subspații corespunzătoare cazurilor în care sistemul are 0, 1, 2,... particule. Exact cum am procedat atunci cînd am stabilit distribuția canonică, și de data aceasta vom considera că avem un sistem mare care are volumul V, temperatura T și numărul de particule N și al cărui ansamblu virtual este distribuit canonic. Ne vom concentra atenția asupra unui subsistem al sistemului dat care are

volumul V_1 mic în comparație cu V și care are N_1 particule. „Restului" sistemului mare vom presupune că îi corespunde tot o distribuție canonică. Fie $N_2 = N - N_1$ și $V_2 = V - V_1$; conform celor de mai sus rezultă că avem $N_2 \gg N_1$ și $V_2 \gg V_1$. Procedînd similar ca în cazul distribuției canonice, vom scrie pentru densitatea de probabilitate ce caracterizează subsistemul 1

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = Ce^{-\frac{H(q_1, p_1, N_1)}{kT}} \int_{V_2} e^{-\frac{H(q_2, p_2, N_2)}{kT}} d\Gamma_2. \qquad (I.89)$$

Formula (I.89) exprimă simplu faptul că densitatea de probabilitate pentru ansamblul virtual corespunzător subsistemului considerat coincide cu o distribuție canonică pentru acest subsistem, în care numărul N_1 este dat și pentru care „restul" sistemului se poate găsi în orice stare compatibilă cu condițiile ca $N_2 + N_1 = N$ și $V_2 + V_1 = V$ (unde V_1 e dat). Trebuie să fim atenți la integrarea pe volum pentru ca să nu „pătrundem" în volumul V_1. Funcția lui Hamilton H, descriind particule identice, trebuie să aibă același tip de dependență funcțională de impulsurile și coordonatele generalizate ale particulelor, deci în cele două părți ale expresiei (I.89) ea se deosebește doar prin numărul de particule.

Pentru a afla constanta de proporționalitate C din expresia (I.89) vom pune condiția

$$\sum_{N_1=0}^{N} \int d\Gamma_1 \rho(q_1, p_1, N_1) = 1. \qquad (I.90)$$

La prima vedere condiția (I.90) pare lipsită de sens, deoarece contravine ipotezelor noastre că $N_1 \ll N_2 \leqslant N$. Or, în (I.90) însumăm pînă la $N_1 \equiv N$, ceea ce ar părea absurd.

Să nu uităm, însă, că la însumare participă și integrala din expresia (I.89) care este foarte „sensibilă" la numărul de particule, alături de termenul $e^{-\frac{H(q_1, p_1, N_1)}{kT}}$, care *descrește exponențial odată cu creșterea numărului N_1 de particule din subsistem.* Rezultatul suprapunerii celor doi termeni ai produsului este — după cum vom vedea în paragraful următor — cu totul remarcabil. În fond, singurele stări cu N_1 apropiat de valoarea de echilibru aduc o contribuție semnificativă. De asemenea, menționăm că și în acest caz, neglijăm în operațiile cantitative contribuția energiei de interacțiune dintre subsistemul considerat și „restul" sistemului. Luăm deci $H(q, p, N) = H(q_1, p_1, N_1) + H(q_2, p_2, N_2)$. Să calculăm acum constanta C de proporționalitate.

Să observăm că avem $N!/N_1!\,N_2!$ moduri de a alege cele N_1 particule dintre cele N ale sistemului total. Prin urmare

$$\sum \frac{N!}{N_1!\,N_2!} \int_{V_1} e^{-\frac{H(q_1, p_1, N_1)}{kT}} d\Gamma_1 \int_{V-V_1} e^{-\frac{H(q_2, p_2, N)}{kT}} d\Gamma_2 = \int_V e^{-\frac{H(q, p, N)}{kT}} d\Gamma. \qquad (I.91)$$

De aici, comparînd cu (I.89) și (I.90), avem

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!}\,\frac{e^{-\frac{H(q_1, p_1, N_1)}{kT}}\int_{V_2} d\Gamma_2\, e^{-\frac{H(q_2, p_2, N_2)}{kT}}}{\int d\Gamma\, e^{-\frac{H(q, p, N)}{kT}}}. \tag{I.92}$$

Mai observăm, folosind expresia (I.77) pentru funcția de partiție corespunzătoare distribuției canonice, că expresia (I.92) mai poate fi scrisă și ca

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)}\,\frac{e^{-\frac{H(q_1, p_1, N_1)}{kT}}}{h^{fN_1}N_1!}. \tag{I.93}$$

Această exprimare a densității de probabilitate este foarte utilă, deoarece ne permite să obținem semnificația termodinamică a formulelor.

Știind că $Z = -e^{-\frac{F}{kT}}$, unde F este energia liberă a sistemului considerat, raportul $\frac{Z_{N_2}}{Z_N}$ poate fi scris

$$\frac{Z_{N_2}}{Z_N} = e^{-\frac{F(N_2, V_2, T) - F(N, V, T)}{kT}} = e^{\frac{-F(N-N_1, V-V_1, T) + F(N, V, T)}{kT}}. \tag{I.94}$$

Dar

$$F(N - N_1,\ V - V_1, T) = F(N, V, T) - N_1\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{N_2=N} - V_1\left(\frac{\partial F}{\partial V_2}\right)_{V_2=V} + \ldots$$

și utilizînd notațiile termodinamice obișnuite, avem

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{N_2=N} = \mu \tag{I.95}$$

unde μ este potențialul chimic, și

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_2}\right)_{V_2=V} = -p \tag{I.96}$$

unde p este presiunea exercitată asupra subsistemului. Definind fugacitatea ca

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \vartheta \tag{I.97}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și considerînd-o în cazul unui sistem cu număr variabil de particule ca parametru macroscopic specific, avem în final, renunțînd la indicierea subsistemului,

$$\rho(q, p, N) = \frac{\vartheta^N}{N!\, h^{lN}} e^{-\frac{(pV+H(pq))}{kT}}. \tag{I.98}$$

Prezența sistemului exterior se manifestă în legea de distribuție prin aceea că „imprimă" subsistemului considerat temperatura T, presiunea p și potențialul chimic μ. Nimic nu ne împiedică acum că considerăm că sistemul exterior subsistemului considerat are volumul și numărul de particule infinit, deci $0 \leqslant N < \infty$. Să ne reîntoarcem la formula (I.98). Integrînd (I.91) pe întreg spațiul Γ și ținînd cont de condiția de normare (I.90) avem

$$1 = e^{-\frac{pV}{kT}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\vartheta^N}{N!\, h^{lN}} \int e^{-\frac{H(q,p,N)}{kT}} d\Gamma = e^{-\frac{pV}{kT}} \sum \vartheta^N Z_N \tag{I.99}$$

De aici obținem simplu

$$e^{\frac{pV}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \vartheta^N Z_N = \Xi \tag{I.100}$$

unde Ξ este funcția de partiție pentru ansamblul macrocanonic (grand partition function).

Avem evident

$$\boxed{pV = kT \ln \Xi(\vartheta, V, T)} \tag{I.101}$$

Vedem că funcția de distribuție macrocanonică ne dă direct presiunea în funcție de fugacitate și temperatură.

Energia medie a sistemului, definită ca

$$U = \sum_{N=0}^{\infty} \int H_N \rho_N d\Gamma \tag{I.102}$$

poate fi scrisă ca

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln \Xi). \tag{I.103}$$

Se vede ușor că numărul mediu de particule din subsistemul considerat este, prin definiție,

$$N = \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N' \vartheta^{N'} Z_{N'}(V,T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} \vartheta^{N'} Z_{N'}(V,T)} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \ln \Xi. \tag{I.104}$$

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR

Avînd energia internă U se poate obține direct capacitatea calorică la volum constant

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V. \tag{I.105}$$

Pentru calculele practice este însă mai ușor să se revină la energia liberă F, care poate fi exprimată imediat în funcție de Ξ prin relația

$$F = NkT \ln \vartheta - kT \ln \Xi. \tag{I.106}$$

Pentru ca F să poată fi considerată o funcție caracteristică în conformitate cu termodinamica, deci dependentă de T, U și N, este nevoie să eliminăm fugacitatea folosindu-ne de relația (I.104).

I.12. FLUCTUAȚIILE DE DENSITATE ÎN CAZUL DISTRIBUȚIEI MACROCANONICE

Așa cum am arătat la trecerea de la distribuția microcanonică la cea canonică, că de fapt cele două distribuții sînt echivalente deoarece fluctuațiile de energie sînt, în cazul distribuției canonice, corespunzătoare unui sistem cu un număr mare de particule, extrem de mici, vom arăta că fluctuațiile de densitate ale subsistemului considerat de noi sînt și ele foarte mici în cazul distribuției macrocanonice. Prin aceasta vom arăta că distribuția macrocanonică este, pentru sistemele cu un număr foarte mare de particule, echivalentă cu distribuția canonică. Din (I.104) se observă că probabilitatea ca un sistem căruia îi corespunde un ansamblu macrocanonic să aibă N' particule este

$$\vartheta^{N'} Z_{N'}(V, T) = e^{\frac{\mu N' - F(T,V,N')}{kT}}. \tag{I.107}$$

Se observă că această expresie este extrem de sensibilă la modul în care depinde de N' energia liberă. Într-adevăr, avem o dependență a probabilității de N' prin intermediul exponențialei. Pentru ca starea de echilibru să fie singura stare cu o contribuție importantă este nevoie ca la părăsirea echilibrului exponentul să crească în valoare absolută, dar să fie negativ. Condiția de maxim scrisă direct spune (prin derivarea lui (I.107)), că

$$\left(\frac{\partial F(T, V, N')}{\partial N'}\right)_{N'=N} = -\mu \text{ și}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N'^2}\right)_{N'=N} > 0. \tag{I.108}$$

Semnificația primei condiții este simplă. Ea cere ca potențialul chimic al subsistemului să coincidă cu potențialul chimic al sistemului întreg.

Pentru a găsi semnificația celei de a doua condiții să observăm că energia liberă este o mărime extensivă și poate fi deci scrisă

$$F(T, V, N') = N' f(T, v') \tag{I.109}$$

unde $v' = V/N'$. Avem

$$\frac{\partial F}{\partial N'} = f(T, v') - v' \frac{\partial f(T, v')}{\partial v'} = \left(f(T, v') + N' \frac{\partial f(T, v')}{\partial N'} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N'^2} = \frac{1}{N'} v'^2 \frac{\partial^2 f(T, v')}{\partial v'^2}. \tag{I.110}$$

Presiunea și derivata ei sînt

$$p(T, v') = -\frac{\partial f(T, v')}{\partial v'}$$

$$\frac{\partial p(T, v')}{\partial v'} = -\frac{\partial^2 f(T, v')}{\partial v'^2}. \tag{I.111}$$

Comparînd formulele (I.108), (I.110) și (I.111) obținem

$$\gamma = -\frac{v^2}{N} \frac{\partial p(v)}{\partial v} \tag{I.111'}$$

unde însă v corespunde stării de echilibru. Prin urmare, condiția (I.108) este echivalentă cu

$$\frac{\partial p(Tv)}{\partial v} < 0$$

ceea ce este îndeplinit întotdeauna.

Dezvoltînd în serie probabilitatea (I.107) în jurul punctului $N' = N$, avem

$$\text{Probabilitatea} \approx w(N)\, e^{-\frac{\gamma}{2kT}(N' - N)^2} \tag{I.112}$$

(termenii de ordinul I au dispărut din cauză că dezvoltăm în jurul stării de echilibru). Or, expresia (I.112) este o distribuție gaussiană centrată pe N.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fluctuația numărului de particule a sistemului se definește ca $\Delta N = (\overline{N'^2} - \overline{N'}^2)^{1/2}$ cu ajutorul unei funcții de distribuție $Ce^{-\frac{1}{2}\beta\gamma(N'-N)^2}$.

Constanta de normare se obține din

$$C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\gamma(N'-N)^2}{2kT}}$$

și în cazul de față este

$$C = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}.$$

Calculînd fluctuația ΔN obținem

$$\overline{N'^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}\int_{-\infty}^{\infty} N'^2 e^{-\frac{\gamma(N'-N)^2}{2kT}} dN' = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}\int_{-\infty}^{\infty}(x^2+N^2)e^{-\frac{\gamma x^2}{2kT}}dx =$$

$$= \frac{kT}{\gamma} + \overline{N^2} = \frac{\gamma}{kT} + \overline{N^2}$$

deci

$$\Delta N = \sqrt{\frac{kT}{\gamma}} = \sqrt{\frac{kTN}{v^2(-\partial p/\partial v)}}. \qquad (I.113)$$

Se observă cu ușurință acum că pentru $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$

$$\frac{\Delta N}{N} \to 0 \text{ atunci cînd } N \to \infty.$$

Lucrurile se complică însă considerabil atunci cînd $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$. Atunci distribuția macrocanonică nu mai coincide cu cea canonică, deoarece $\frac{\Delta N}{N}$ este oricît de mare dorim. Din punct de vedere fizic condiția de mai sus este îndeplinită atunci cînd avem schimbări de stare de ordinul întîi. Un exemplu bine cunoscut este acela al lichefierii gazelor. Dacă reprezentăm pe diagrama pV evoluția unui gaz real, avem pentru o temperatură sub temperatura critică graficul din fig. I.1.

În intervalul dintre V_1 și V_2 este satisfăcută condiția $\frac{\partial v}{\partial p} = 0$ și există fluctuații enorme de densitate. Într-adevăr, dacă luăm drept subsistemul

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

considerat de noi faza gazoasă se observă că în intervalul dintre V_1 și V_2 de pe grafic putem transfera un număr voit de molecule din faza lichidă în cea gazoasă și invers, fără a modifica presiunea sistemului total. Aceste fluctuații sînt într-adevăr observabile cu mijloace experimentale foarte

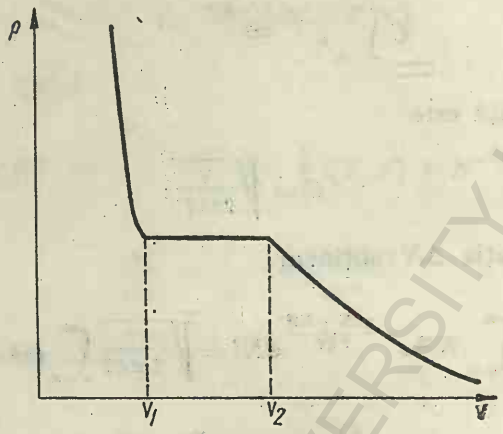


Fig. I.1.

simple. Trecînd un fascicul de lumină prin sistem se constată apariția opalescenței critice, fenomen datorit variațiilor enorme de densitate, și implicit de indice de refracție. Vom reveni la studiul acestui fenomen atunci cînd vom elabora teoria generală a fluctuațiilor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.

IDEILE DE BAZĂ ALE FIZICII STATISTICE CUANTICE

II.1. MATRICEA DE DENSITATE

Statistica clasică, formulată în capitolul precedent, ne-a permis să înțelegem modul în care, pornind de la structura microscopică a unui sistem termodinamic, să obținem parametrii macroscopici necesari descrierii termodinamice a sistemului. Ideea esențială era aceea că pentru a ajunge la parametri termodinamici *nu* este necesar să se rezolve ecuațiile dinamice pentru toate subsistemele sistemului dat. Cunoscîndu-se doar hamiltonianul sistemului, pe baza unui sistem de postulate (care în ultimă instanță sînt echivalente cu ipoteza haosului molecular), se poate exprima o funcție caracteristică termodinamică direct cu ajutorul unui operator aplicat hamiltonianului sistemului. (Menționăm că hamiltonianul conține toată informația dinamică, microscopică, referitoare la sistem.) Este limpede că statistica clasică era clădită pe doi piloni de bază : mecanica clasică și sistemul de postulate caracteristice calculului probabilităților. (Trebuie să accentuăm aici faptul că deși, exprimarea finală a energiei libere implică doar cunoașterea hamiltonianului sistemului, faptul că sistemul evoluează după legile mecanicii clasice a constituit o verigă cheie în deducerea teoremei lui Liouville, care la rîndul său a constituit o verigă cheie la elaborarea edificiului fizicii statistice clasice.)

Drept rezultat al statisticii clasice s-au obținut o mulțime de consecințe independente de model, independente de structura subsistemelor sistemului termodinamic analizat. Printre acestea, un loc de frunte l-a avut teorema echipartiției energiei, care s-a dovedit deosebit de utilă în procesul de elaborare a unor parametri termodinamici ai sistemului.

Dar, foarte curînd după ce au fost elaborate bazele statisticii clasice, s-a înțeles că această teoremă centrală a fizicii statistice este în profundă contradicție cu numeroase date experimentale privitoare la parametrii

calorici ai sistemelor — de exemplu căldurile specifice. Mai mult chiar, atunci cînd s-a încercat elaborarea unei termodinamici a radiației termice și cînd s-a încercat asamblarea termodinamicii radiației cu termodinamica mediilor materiale emițătoare și absorbante de radiație s-a ajuns la unele contradicții intrinseci, ireductibile în ipoteza acceptării teoremei echipartiției energiei! Orice sobă — în această ipoteză — ar trebui să fie o sursă infinită de energie radiantă!

Clasicilor mecanicii statistice — și în mod special lui Gibbs, le-a fost limpede de la început că statistica clasică este principial neputincioasă să exprime în parametri termodinamici unele proprietăți intramoleculare, bine cunoscute chiar la acea vreme. De aceea, în mod firesc și-au îndreptat atenția spre unele proprietăți independente de modelul presupus al subsistemelor.

Odată cu elaborarea ipotezei cuantelor de energie, o sumedenie de contradicții interne ale statisticii clasice au putut fi înlăturate. Cuantificarea nivelelor de energie ale moleculelor și ale atomilor era suficientă pentru înlăturarea contradicțiilor grosiere între teorie și experiment. Rămîneau totuși deschise cîteva probleme cheie, care nu puteau fi rezolvate în cadrul teoriei cuantice a lui Bohr-Sommerfeld. Printre acestea menționăm imposibilitatea aflării spectrelor energetice ale atomilor și moleculelor, precum și faptul că în mod surprinzător electronii liberi dintr-un metal nu au, practic, nici o contribuție la căldura specifică a acestuia.

Era clar că rezolvarea euristică a dificultăților furnizată de teoria cuantică veche era doar un prim pas spre rezolvarea tuturor dificultăților intrinseci ale teoriei. Odată cu elaborarea mecanicii cuantice moderne putem afirma că întregul drum spre elaborarea unei teorii consistente și necontradictorii a fost, în principiu, străbătut.

Am putea crede că elaborarea statisticii cuantice constă în înlocuirea unuia din cei doi piloni ai statisticii clasice, mecanica clasică, cu un al pilon, mecanica cuantică și păstrarea întregului edificiu probabilistic din teoria clasică.

În realitate lucrurile nu stau așa. Fundamentarea cuantică a statisticii se bazează pe inseparabilitatea descrierii dinamice de postulatele statistice, ceea ce face ca separarea dinamicii de statistică să fie, în general, nu numai imposibilă, dar în contradicție cu înțelegerea justă a problemei. De aceea, edificiul statisticii cuantice va trebui să se bazeze, de la început pe un ansamblu de postulate care să permită o descriere coerentă a tuturor proprietăților macroscopice ale sistemelor.

Să considerăm un sistem macroscopic finit, format dintr-un număr oarecare, de obicei foarte mare, de exemplu mai mare decît 10^{10}, subsisteme identice sau diferite, pe care să le denumim atomi. În mecanica cuantică, pentru a putea afirma că sistemul este izolat de mediul exterior, va trebui să presupunem că sistemul considerat se află într-o groapă de potențial mărginită de pereți infinit de înalți și de groși. În principiu, deci, am putea rezolva ecuația lui Schrödinger pentru sistem, aflînd stările staționare ale acestuia și sistemul de vectori proprii corespunzători. În principiu, cunoașterea sistemului de vectori de stare ai sistemului ar putea să ne furnizeze o descriere completă a proprietăților fizice ale acestuia. Dacă vom rezolva însă

concret, problema unui sistem de N atomi într-o cutie — problema de mai sus — vom constata că odată cu creșterea numărului de atomi spectrul valorilor proprii ale energiei devine din ce în ce mai dens, ajungîndu-se la o înghesuire a nivelelor ce crește ca 10^N sau $10^{10^{10}}$. Avîndu-se în vedere pre- tenția de staționaritate perfectă, care s-ar traduce în practică prin presu- punerea că nivelele energetice nu se încalcă reciproc, ar rezulta că ar trebui să presupunem că lărgimea ΔE a oricărui nivel ar trebui să fie mai mică decît distanța între nivele. Astfel spus

$$\Delta E \sim \frac{1}{10^{10^{10}}}, \tag{II.1}$$

Timpul necesar realizării stării staționare a sistemului fiind dat de relația de nedeterminare a lui Heisenberg

$$\Delta t \cdot \Delta E \sim \hbar \tag{II.2}$$

ar trebui să crească odată cu creșterea numărului N de atomi ai sistemului, proporțional cu 10^N, adică în cazul de față cu $10^{10^{10}}$. Luînd ca unitate de timp viața medie a electronilor pe diferite nivele atomice rezultă că în cazul unui sistem termodinamic „sărac", format din numai 10^{10} atomi (aproximativ 10^{-14} moli de substanță!), instalarea stării staționare ar dura mii de ani! Apoi, chiar presupunînd că avem răbdare să așteptăm atîta timp, un astfel de sistem ar fi inaccesibil unei investigații experimentale, deoarece contactul cu aparatul de măsură ar distruge drastic staționaritatea.

Prin urmare, ideea de sistem pur, în sensul mecanicii cuantice, trebuie abandonată, în favoarea ideii de sistem într-o stare mixtă. Am putea, deci de la bun început să lucrăm cu metodele de lucru elaborate în mecanica cuantică pentru descrierea stărilor mixte, adică cu ajutorul matricei de densitate. Deoarece, în cele ce urmează nu vom avea nevoie de teoria generală a matricei de densitate, ci doar de o formă particulară a acestei teorii, derivată din utilizarea reprezentării de energie a vectorilor de stare, vom schița pe scurt modul de lucru cu matricea de densitate.

Să accentuăm aici că în cele ce urmează vom elabora elementele teoriei matricei de densitate folosind, din motive de intuitivitate, analogia. *Nu* este vorba de a deduce teoria matricei de densitate din mecanica cuantică a stărilor pure, deoarece stările mixte descrise cu ajutorul matricei de densi- tate sînt mai generale decît stările pure și, ca atare, teoria matricei de densi- tate ar trebui postulată de la început ca o teorie intrinsecă din care, eventual, în cazul particular al stărilor pure să rezulte cele cunoscute din mecanica cuantică comună.

Să considerăm un subsistem al sistemului și să presupunem, la început, că acesta nu interacționează cu restul sistemului. Fie Φ_n ansamblul de funcții proprii ale operatorului de energie al subsistemului considerat. Vom consi- dera că ansamblul de funcții proprii Φ_n este ortonormat și complet. Prin

n am indiciat stările proprii (un sistem discret de indici) ; convenim să notăm prin q totalitatea coordonatelor dinamice și de spin ale subsistemului considerat. Starea Ψ a subsistemului poate fi atunci scrisă

$$\Psi = \sum_n c_n\,(t)\,\Phi_n \tag{II.3}$$

unde $c_n(t)$ sînt numere complexe ce depind în general de timp. Semnificația acestora, în acest caz simplu, este bine cunoscută. Pătratul modulului lor ne dă posibilitatea ca o măsurătoare efectuată asupra subsistemului considerat să-l găsească în starea Φ_n.

Valoarea medie a unei observabile $\hat{A}$ a subsistemului va fi dată în această stare Ψ a subsistemului de expresia

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c'_m A_{nm} \tag{II.4}$$

unde

$$A_{nm} = \int \Phi_n \hat{A} \Phi_m \, dq \tag{II.5}$$

dq reprezentînd elementul de volum din spațiul configurațiilor moleculare și din spațiul discret al variabilelor de spin, iar $\int$ simbolizînd integrarea pe spațiul configurațiilor și însumarea pe spațiul de spin.

Ne propunem să răspundem acum la următoarea întrebare : care va fi valoarea medie a observabilei $\hat{A}$ într-o stare a subsistemului considerat atunci cînd noi nu știm cu precizie în ce stare se află subsistemul ? Adică ce trebuie să reținem ca esențial din formula (II.4) în acest caz ?

Este limpede că spațiul Hilbert al stărilor subsistemului rămîne același, indiferent că cunoaștem sau nu starea sa. Altfel spus, versorii spațiului rămîn Φ_n. Prin urmare, elementele de matrice (II.5) își păstrează sensul. Este însă lipsit de sens să vorbim despre coeficienții c_n care caracterizează starea subsistemului. Prin urmare, aspectul esențial care trebuie reținut din formula (II.4) este acela că expresia $c_n^* c_m$ era o funcție de timp indiciată cu doi indici, deci este un element de matrice hermitică. Să-l notăm prin ρ_{nm}. Vom avea de data aceasta

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn}\,(t) \cdot A_{nm}. \tag{II.6}$$

Din modul de scriere a valorii medii rezultă că *matricea de densitate* ρ_{mn} constituie o reprezentare particulară în spațiul stărilor proprii a sistemului a unui operator hermitic numit *operator de densitate* $\hat{\rho}$. Uneori, în mecanica statistică ρ_{mn} este numită *matrice statistică*, iar $\hat{\rho}$ *operator statistic*.

Este limpede, din modul în care a fost pusă problema, că matricea de densitate ne oferă maximum de informație despre subsistem atunci cînd starea sa nu este perfect definită. Prin urmare, ea este o mărime fundamentală a subsistemului. A presupune că matricea de densitate ar corespunde unei medieri pe toate stările în care s-ar putea găsi sistemul, compatibile cu cele știute despre subsistem, este echivalent cu transferul nejustificat al unei gîndiri statistice clasice în domeniul fizicii cuantice. În realitate *nu există* un ansamblu de stări pure compatibil cu o stare mixtă, matricea de densitate fiind o *caracteristică primară* a unei stări mixte. Această afirmație este la fel de fundamentală și esențială ca și aceea, că în cazul unei stări pure funcția Ψ este o caracteristică primară a subsistemului. Așa cum spuneam matricea ρ_{mn} ne dă expresia operatorului de densitate $\hat{\rho}$ în reprezentarea de energie — cea mai utilă în fizica statistică. Trecerea la alte reprezentări ale operatorului $\hat{\rho}$ se poate face utilizînd metodele bine cunoscute ale teoriei reprezentărilor.

Să observăm acum că pornind de la expresia (II.6) avem șirul de egalități

$$\langle \hat{A} \rangle_\rho = \sum_{m,n} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m \left(\sum_n \rho_{mn} A_{nm} \right) = \sum (\rho A)_{mn} = \mathrm{tr}\,(\hat{\rho}\,\hat{A}) \quad \text{(II.7)}$$

unde am notat prin tr (*trace* în limbile engleză și franceză, *Spur* în limba germană și *след* în limba rusă) urma matricei $(\rho A)_{mn}$, adică suma elementelor de pe diagonală.

Este evident că valoarea medie a observabilei A va fi independentă de reprezentare, deoarece aceasta este o mărime măsurabilă macroscopic. Acest lucru se demonstrează ușor, ținînd cont de proprietatea urmei produsului a doi operatori, care este independentă de ordinea acestora. Astfel

$$\mathrm{tr}\,(\hat{S}^{-1}\hat{\rho}\,\hat{A}\,\hat{S}) = \mathrm{tr}\,(\hat{S}^{-1}\hat{S}\,\hat{\rho}\,\hat{A}) = \mathrm{tr}\,(\hat{\rho}\,\hat{A}). \quad \text{(II.8)}$$

De asemenea, vom putea spune că ρ_{nn} este probabilitatea ca subsistemul să se găsească în starea n. Elementele diagonale ale matricei de densitate satisfac condiția de normare

$$\mathrm{tr}\,(\hat{\rho}) = \sum \rho_{nn} = 1. \quad \text{(II.9)}$$

Chiar cu riscul de a face un lucru inutil repetăm și reaccentuăm că matricea de densitate *nu poate fi dedusă* din alte mărimi mai fundamentale ale subsistemului, ea fiind o mărime primară a acestuia. Faptul că ne-am referit mai sus la un subsistem al unui sistem termodinamic este neesențial. Am fi putut la fel de bine să ne referim la întreg sistemul, considerînd că acesta este perfect izolat și se află în una din stările sale ce poate fi exprimată printr-o expresie de tipul (II.3) în funcție de ansamblul stărilor proprii, în cazul unei stări pure a acestuia. Dacă informația despre sistem ar fi fost

incompletă, am fi putut considera că toate proprietățile decelabile macroscopic sînt incluse în matricea sa de densitate. Adică, altfel spus, matricea de densitate ar constitui ansamblul de informații despre sistemul considerat.

Este evident, acum, că matricea de densitate joacă în statistica cuantică un rol similar cu cel al funcției de distribuiție ρ din statistica clasică. Pentru a putea găsi unele indicii asupra modului în care depinde matricea de densitate de structura sistemului va trebui să urmăm un drum asemănător cu cel clasic, adică să stabilim analogul teoremei lui Liouville în statistica cuantică.

II.2. TEOREMA LUI LIOUVILLE ÎN STATISTICA CUANTICĂ

Înainte de a trece la elaborarea similarei teoremei lui Liouville în statistica cuantică, este bine să menționăm aici că dacă în statistica clasică teorema lui Liouville se poate demonstra exact, în statistica cuantică, cel puțin în formularea ce o vom da-o mai jos, teorema lui Liouville este postulată pe bază de plauzibilitate. De asemenea, pentru a folosi cele formulate mai sus, ne vom referi la un subsistem al sistemului termodinamic, deși așa cum am văzut mai sus această presupunere este neesențială, avînd mai mult un scop didactic. Urmărim să aflăm expresia derivatei în raport cu timpul a elementelor de matrice ρ_{mn}. Din nou vom folosi drept mijloc de lucru intuitiv (temporar) stările pure ale subsistemului. Pentru un subsistem izolat perfect, dependența de timp a coeficienților $c_n(t)$ este, în cazul staționar, de forma $e^{-iE_nt/\hbar}$. Vom avea deci

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(c_n^* c_m) = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) c_n^* c_m. \tag{II.10}$$

Vom postula din motive de plauzibilitate că dependența de timp a elementelor matricei de densitate se va caracteriza prin expresia

$$\frac{\mathrm{d}\rho_{mn}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\,\rho_{mn}. \tag{II.11}$$

Această ecuație este exprimată în reprezentarea de energie. Într-o reprezentare oarecare vom avea, evident

$$\frac{\mathrm{d}\rho_{mn}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}\sum_l (H_{ln}\,\rho_{ml} - H_{ml}\,\rho_{ln}) \tag{II.11'}$$

și aceasta se reduce la (II.11) în cazul reprezentării de energie deoarece în acest caz $H_{ml} = E_m\delta_{ml}$. Corespondentul formulei (II.11') pentru operatorul de densitate este

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}(\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}) \tag{II.12}$$

sau

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

unde am notat prin $[\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$.

Ecuația (II.12) este analogul cuantic al teoremei lui Liouville. Așa cum spuneam mai sus, faptul că ne-am referit la operatorul de densitate a unui subsistem a avut un scop metodologic și nu a fost legat de esența problemei. Putem la fel de bine considera că operatorul de densitate $\hat{\rho}$ se referă la sistemul izolat considerat.

Avînd în vedere semnificația matricei de densitate $\rho_{mn}(t)$, este evident că condiția de staționaritate macroscopică este echivalentă cu nedependența de timp a matricei, adică în general, staționaritatea macroscopică este realizată atunci cînd

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0. \qquad \text{(II.13)}$$

Condiția necesară și suficientă pentru realizarea echilibrului statistic este, prin urmare,

$$[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0. \qquad \text{(II.4)}$$

Este bine știut faptul că orice observabilă $\hat{O}$ care depinde de variabilele dinamice ale sistemului și care comută cu hamitonianul $\hat{H}$ este o constantă a mișcării. Orice funcție analitică de observabila $\hat{O}$ este și ea un operator care comută cu hamiltonianul $\hat{H}$ al sistemului. Fie $\hat{O}_1$, $\hat{O}_2$, ... mulțimea observabilelor compatibile între ele și cu hamitonianul $\hat{H}$ al sistemului. Vom mai presupune că aceste observabile (ca de altfel și hamitonianul) nu depind explicit de timp. Orice funcție analitică de aceste observabile este și ea o constantă a mișcării.

Deoarece operatorul de densitate nu este o mărime dinamică a sistemului, dar la echilibru statistic este o constantă a mișcării, rezultă că se poate exprima ca o funcție analitică de $\hat{H}$ și de restul observabilelor $\hat{O}_1$, $\hat{O}_2$, ... compatibile.

Dacă realizăm o astfel de configurație a peretelui incintei în care se găsește sistemul, încît spectrul valorilor proprii ale hamiltonianului să fie nedegenerat, rezultă că *nu există* în afara hamiltonianului alte constante ale mișcării și deci că putem pune

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}). \qquad \text{(II.15)}$$

Avîndu-se în vedere relația (II.14) rezultă că este posibilă diagonalizarea simultană a operatorului de densitate și a hamiltonianului printr-o alegere corespunzătoare a sistemului de funcții proprii. Aceasta înseamnă că atunci cînd matricea hamiltoniană este diagonală

$$H_{mn} = E_n \, \delta_{mn} \tag{II.16}$$

este realizată și diagonalizarea matricei de densitate

$$\rho_{mn} = \rho(E_n) \, \delta_{mn}. \tag{II.17}$$

Relația (II.15) ne-ar putea crea impresia (falsă) că toate dificultățile statisticii cuantice au fost reduse la cele ale statisticii clasice și că sîntem pregătiți să trecem la stabilirea unor relații între proprietățile macroscopice și hamiltonianul sistemului — și implicit a unor anumit distribuții statistice. O asemenea ipoteză ar neglija, în fond, faptul esențial că în mecanica cuantică procesul de măsură modifică principial starea sistemului și că o teorie cuantică consecventă ar trebui să conțină și o parte care să se refere la procesul de măsură.

II.3. VARIABILE DINAMICE MACROSCOPICE

Atunci cînd am analizat (calitativ) bazele statisticii clasice am constatat că țelul esențial al oricărei soluții (fie că am vorbit de teorema ergodică sau cvasiergodicitate, fie că am acceptat postulatul egal apriori probabilității) a fost stabilirea unei legături între media în timp pe sistemul real a oricărei mărimi a sistemului și media „spațială" pe ansamblul reprezentativ al sistemului. Această legătură este necesară deoarece calculul mediei în timp a mărimilor presupunea rezolvarea anticipată a sistemului ecuațiilor lui Hamilton, lucru practic imposibil, avînd în vedere numărul enorm al gradelor de libertate pentru orice sistem studiat de termodinamică. În statistica cuantică, calculul mediei temporale este încă mai complicat, deoarece ar necesita rezolvarea prealabilă a unei probleme matematice și mai dificile decît în mecanica clasică — rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru întreg sistemul. Dar dificultățile din statistica cuantică sînt mult mai profunde și mai numeroase, fiind indisolubil legate de posibilitatea limitată de atribuire simultană a unor valori exacte unor observabile ale sistemului. Astfel, înainte de a trece la calcule efective cu operatorul de densitate, va trebui să elucidăm cîteva aspecte legate de organizarea spațiului stărilor și de legătura dintre operatorii microscopici și rezultatele măsurătorilor.

Spre deosebire de situația întîlnită în statistica clasică, în care starea unui sistem cu N grade de libertate putea fi reprezentată printr-un punct într-un spațiu cu $2N$ dimensiuni (spațiul Γ), în statistica cuantică starea unui sistem poate fi reprezentată printr-un vector în spațiul Hilbert.

Notînd prin $\hat{H}$ hamiltonianul sistemului, versorii spațiului Hilbert corespunzător se obțin prin rezolvarea ecuației cu valori proprii

$$\hat{H}\psi = E\psi. \tag{II.18}$$

Vom presupune că spectrul valorilor proprii este discret și că sistemul funcțiilor proprii este nedegenerat. Acest lucru poate fi realizat întotdeauna prin alegerea convenabilă a pereților ce mărginesc sistemul. Absența degenerării este echivalentă cu absența unor observabile (independente de energie sau nebanale) care să comute cu hamiltonianul și care să fie, implicit constante ale mișcării pentru sistemul conservativ considerat.

Prin urmare, stabilirea unei analogii cu mecanica clasică este sensibil îngreunată, deoarece nici uneia din integralele clasice ale mișcării nu-i corespunde o observabilă care să comute cu hamiltonianul, deci care să fie simultan măsurabilă cu energia sistemului. În acest caz hamitonianul poartă întreaga informație despre sistem. Fie $E_0, E_1, \ldots, E_n, \ldots$ spectrul valorilor proprii ale hamiltonianului $\hat{H}$. Să presupunem că indiciem prin i (numere naturale) valorile proprii ale energiei și că le ordonăm astfel încît pentru orice i să avem asigurată relația

$$E_{i-1} < E_i < E_{i+1}. \tag{II.19}$$

Știm că pentru un sistem termodinamic real, izolat, spectrul valorilor proprii este deosebit de dens, și că orice contact al sistemului cu un aparat de măsură clasic implică nedeterminări ΔE ale energiei incomparabil mai mari decît distanța dintre două nivele energetice vecine. Este deci lipsit de sens să rămînem la descrierea prin stări nedegenerate a sistemului.

Vom organiza spectrul energetic de mai sus în pături $(\Delta E)_K$ cu o extindere de ordinul de mărime al nedeterminării experimentale a energiei ΔE, atașînd deci fiecărei pături o valoare E_K a energiei, intermediară între valorile de extremum ale spectrului închis în pătura respectivă. Procesului de organizare a spectrului pe pături îi corespunde modificarea hamiltonianului inițial $\hat{H}$ într-un hamiltonian nou $\{\hat{H}\}$ cu un spectru degenerat de valori proprii. Vom numi noul operator hamiltonian macroscopic.

Fie $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$ un ansamblu de operatori ce corespund integralelor prime clasice ale sistemului considerat. Spectrul valorilor proprii ale hamiltonianului $\hat{H}$ fiind nedegenerat, este evident că comutatorii tuturor acestor operatori cu hamiltonianul $\hat{H}$ sînt diferiți de zero. Utilizînd descrierea Heisenberg și presupunînd că operatorii considerați nu depind explicit de timp avem

$$i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}]. \tag{II.20}$$

Mediind operatorul $\hat{A}$ pentru o stare oarecare Ψ a sistemului (stare proprie a hamiltonianului inițial H), avem

$$i\hbar \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \tag{II,21}$$

Aplicînd inegalitatea lui Schwarzt stărilor $(\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)\psi$ și $(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)\psi$ se poate deduce, printr-un raționament standard utilizat în mecanica cuantică, relația

$$\delta A \cdot \delta E \approx |\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle| = \left| \hbar \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} \right| \tag{II.22}$$

unde am notat prin δA și δE nedeterminările minime ale mărimilor corespunzătoare operatorilor $\hat{A}$ și $\hat{H}$*). Să notăm

$$\delta t_A = \frac{\delta A}{\left| \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} \right|}. \tag{II.23}$$

Vom avea evident

$$\delta E \cdot \delta t_A \approx \hbar \tag{II.23}$$

unde δt_A este un timp caracteristic corespunzător evoluției distribuției statistice a operatorului $\hat{A}$. Considerînd δt ca valoare minimă a tuturor timpilor de evoluție corespunzători operatorilor $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ..., vom avea

$$\delta E \cdot \delta t \approx \hbar. \tag{II.23'}$$

Fie, pe de altă parte, Δt intervalul de timp necesar sistemului pentru a realiza stări E_K de lărgimi $\Delta E_K \approx \Delta E$, unde așa cum am spus mai sus ΔE este grosimea unei pături de energie decelabilă experimental. Vom avea evident

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar. \tag{II.24}$$

Este evident că, în conformitate cu ipoteza făcută $\delta E \ll \Delta E$ și deci $\delta t \gg \Delta t$. Operatorii $\hat{A}, \hat{B}, \ldots$ nu au fost aleși la întîmplare; după cum știm, i-am ales astfel încît la limita clasică lor să le corespundă integrale ale mișcării, adică mărimi clasice constante în decursul evoluției sistemului. Vom

*) În cazul lui $\hat{H}$ aceasta este distanța minimă între două nivele E_i, E_{i+1}.

spune că un operator $\hat{A}$ al sistemlui variază lent în timp dacă este satisfăcută inegalitatea

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{A}\rangle}{\mathrm{d}t} \ll \frac{\Delta A}{\Delta t} \tag{II.25}$$

unde ΔA este nedeterminarea experimentală efectivă la măsurarea acestuia, iar Δt este intervalul de timp menționat mai sus. În spiritul celor presupuse de noi, este clar că toți operatorii $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$ sînt lent variabili în timp. Vom avea, combinînd (II.23), (II.23'), (II.24) și (II.25)

$$\Delta A \cdot \Delta E \gg \delta A \cdot \delta E. \tag{II.26}$$

Să ne fixăm o anumită pătură de energie $(\Delta E)_K$, evident de lărgime de ordinul ΔE. Operatorului $\{\hat{H}\}$ îi corespunde în această pătură un șir de stări proprii $\Phi_\alpha^{(K)}$, ce corespund toate aceleiași valori proprii E_K a operatorului menționat.

Să reamintim că operatorului H inițial îi corespundeau în aceeași pătură șirul de stări proprii $\psi_\alpha^{(K)}$ corespunzător valorilor proprii *distincte* $E_\alpha^{(K)}$. Să analizăm acum comportarea operatorului $\hat{A}$, Vom avea, în descrierea Heisenberg

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t} = [\hat{A}, \hat{H}]$$

și calculînd în aceeași descriere viteza de variație în timp a elementelor de matrice $A_{\alpha\beta}$ avem

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}A_{\alpha\beta}}{\mathrm{d}t} = \sum_\gamma (A_{\alpha\gamma} H_{\gamma\beta} - H_{\alpha\gamma} A_{\gamma\beta}) \tag{II.27}$$

sau, ținînd cont de faptul că în reprezentarea $\psi_\alpha^{(K)}$ matricea $H_{\alpha\beta}$ este diagonală, adică $H_{\alpha\beta} = E_\alpha \delta_{\alpha\beta}$, avem

$$|\hbar \dot{A}_{\alpha\beta}| = |(E_\beta - E_\alpha) A_{\alpha\beta}|. \tag{II.28}$$

Dar noi știm, pe de altă parte, că

$$|\hbar \dot{A}_{\alpha\beta}| \approx \delta E \cdot \delta A \ll \Delta V \cdot \Delta A.$$

adică

$$|(E_\beta - E_\alpha) A_{\alpha\beta}| \ll \Delta E \cdot \Delta A. \tag{II.29}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (II.29) se observă că matricea pătrată corespunzătoare operatorului $\hat{A}$ în fîșia $(\Delta E)_K$ poate fi considerată, practic, diagonală, deoarece elementele de matrice îndepărtate de diagonală ($A_{\alpha\beta}$ pentru E_β și E_α situate la extremele păturii, deci astfel încît să avem $E_\beta - E_\alpha \approx \Delta E$) sînt mult mai mici decît eroarea experimentală ΔA admisă la definirea mărimii clasice corespunzătoare observabilei $\hat{A}$. Prin urmare, într-o bună aproximație putem afirma că subspațiile Hilbert organizate cu ocazia împărțirii spectrului energiilor în pături sînt subspații proprii ale operatorului $\hat{A}$. Într-un subspațiu oarecare K putem găsi un sistem ortonormat de funcții χ_μ, exprimabile cu ajutorul unei transformări unitare în funcție de $\Phi_\alpha^{(K)}$ astfel ales încît $\hat{A}^{(K)}$ să fie diagonal în această reprezentare, adică

$$A_{\mu\nu}^{(K)} = \int \chi_\mu^* \hat{A}^{(K)} \chi_\nu \, dq = A_\mu \, \delta_{\mu\nu} \qquad \text{(II.30)}$$

Este evident că am construit un nou operator macroscopic $\{\hat{A}\}$ diagonalizabil simultan cu $\{\hat{H}\}$, deci grupînd valorile proprii ale nodului operator în grupări vom alcătui celule $(\Delta A)_L$ cărora le vom atașa valori proprii unice A_L ale operatorului $\{\hat{A}\}$ reprezentative pentru intervalul $(\Delta A)_L$.

Să trecem acum la analiza comportării operatorului lent variabil în timp $\hat{B}$. Putem reface punct cu punct raționamentul de mai sus, ajungînd la concluzia că în reprezentarea ψ_α matricea corespunzătoare este cvasidiagonală, la joncțiunea a două pături de energie numărul elementelor de matrice cu valori semnificative necuprinse în subspațiile Hilbert corespunzătoare împărțirii energiei pe pături fiind neglijabil. Operînd acum în spațiul Hilbert cu baza χ_μ comună operatorilor $\{\hat{H}\}$ și $\{\hat{A}\}$ știm că

$$\delta A \cdot \delta B \approx \langle [\hat{A}, \vec{B}] \rangle = \sum_\rho (A_{\mu\rho} B_{\rho\nu} - B_{\mu\rho} A_{\rho\nu}) = (A_\mu - A_\nu) B_{\mu\nu}. \qquad \text{(II.31)}$$

Rezultă de mai sus că și la joncțiunea a două celule $(\Delta A)_L$ din pătura $(\Delta E)_K$, numărul elementelor de matrice $B_{\mu\nu}$ semnificative este neglijabil, putînd organiza toate elementele într-o fîșie cvasidiagonală. Poate fi definit în fiecare celulă $(\Delta A)_L$ un operator B_L care poate fi diagonalizat simultan cu $\{\hat{H}\}$ și $\{\hat{A}\}$ în celula respectivă folosind o reprezentare ξ_ρ ce se poate obține din reprezentarea χ_μ printr-o transformare unitară. Valorile proprii ale operatorului pot fi grupate în celule $(\Delta B)_N$ de dimensiunea erorii experimentale admise la măsurarea mărimii $\hat{B}$. Se obține astfel un nou operator macroscopic $\{\hat{B}\}$, care comută cu $\{\hat{H}\}$ și $\{\hat{A}\}$ și căruia îi corespunde o mărime

ce poate fi măsurată simultan cu precizie absolută (adică cu o nedeterminare mai mică decît eroarea experimentală admisă ΔB).

Vom presupune că alcătuim din toți operatorii lent variabili un șir de operatori macroscopici $\{\hat{H}\}, \{\hat{A}\}, \{\hat{B}\}, \ldots$, care comută între ei și cărora le corespund mărimi măsurabile simultan cu o precizie dorită. Aceștia conduc la o subdivizare în celule a păturilor energetice, ceea ce ne va permite mai bine să înțelegem ce înseamnă ipotezele de tip ergodic în statistica cuantică. Notînd prin γ_ν dimensiunea (în sens de spațiu liniar) a unei celule și cu $M^{(K)}$ numărul de celule în pătura K de energie avem

$$\sum_{\nu=1}^{M^{(K)}} \gamma_\nu = \Gamma. \tag{II.32}$$

De asemenea, putem alege o bază ortonormată de stări proprii convenabilă pentru toți operatorii macroscopici. Astfel, într-o tratare riguroasă ar trebui să operăm exclusiv cu operatori macroscopici, toate mărimile termodinamice fiind exprimate cu ajutorul acestora. Acest deziderat firesc nu poate fi realizat, după cunoștința noastră, cel puțin deocamdată nefiind elaborată întreaga structură a fizicii statistice pe aceste baze.

Să observăm acum că există aparent unele contradicții interne ale procedeului utilizat mai sus pentru construirea celulelor. Mai întîi, este limpede că operatorii $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$ nu au fost luați la întîmplare. Este neapărat necesar, pentru a rămîne în spiritul metodei, să presupunem că avem

$$\Delta A > \Delta B > \Delta C \ldots$$

Mai mult chiar, va trebui să avem asigurată o subdivizare succesivă, nepatologică a celulelor, astfel încît să nu ajungem în unele celule în mod forțat la o gîtuire a procesului de subdivizare prin realizarea prea timpurie a unei subdivizări de finețea intervalului dintre două nivele energetice ale hamiltonianului inițial $\hat{H}$.

În realitate, procedeul urmat de noi este acela de înlocuire a hamiltonianului real și a condițiilor la frontieră reale cu un hamiltonian ad-hoc, diferit de primul în limitele nedeterminării ΔE, care să aibă un spectru degenerat de valori proprii. Acesta permite elaborarea unui ansamblu de operatori „macroscopici" compatibili reciproc și care să constituie analogul integralelor prime ale mișcării.

Ne întrebăm, firesc, dacă procedeul utilizat de noi nu este artificial, forțat. Răspunsul este ușor de ghicit dacă ne referim la două exemple simple. Astfel, atunci cînd trecem de la studiul mișcării particulei în groapa de potențial infinită, unidimensională, la studiul mișcării particulei în groapa bidimensională, pentru a evita apariția degenerării este nevoie să alegem cel puțin doi parametri diferiți ai dimensiunii gropii (avem degenerarea atît în groapa pătrată cît și în cea circulară, caracterizate prin cîte un singur parametru). De asemenea, la trecerea de la studiul mișcării unei

particule în groapa infinită unidimensională la două particule, de obicei apare o degenerare. Altfel, spus, odată cu creșterea numărului de constituenți ai unui sistem termodinamic, pentru a înlătura degenerarea valorilor proprii ale energiei ar trebui să complicăm proporțional și forma incintei. Or, pentru sistemele termodinamice obișnuite, în condiții macroscopice, adică în condiții în care parametrii cu care caracterizăm sistemul sînt într-un număr infim, rezultă că presupunerea degenerării este firească. Reîntorcîndu-ne la paragramul precedent, rezultă că în realitate faptul că operatorul de densitate depinde de hamitonianul ((macroscopic) al sistemului nu este o consecință obligatorie a relațiilor de comutare, ci este o ipoteză suplimentară de natură statistică.

II.4. PROBLEMA ERGODICĂ ÎN STATISTICA CUANTICĂ

Din studiul statisticii clasice am ajuns la concluzia că dificultatea principală a fizicii statistice constă în stabilirea unei legături de echivalență între media temporală a unei mărimi definite pe sistemul termodinamic considerat și media „spațială" a aceleiași mărimi pe ansamblul reprezentativ. Dificultățile întîmpinate în statistica clasică rămîn și se amplifică în statistica cuantică datorită dificultăților impuse de apartul matematic al mecanicii cuantice.

Fie un sistem izolat perfect, a cărui stare la momentul t o caracterizăm complet cu ajutorul funcției de stare $\psi(t)$ (sîntem de data aceasta în „descrierea" Schrödinger). Fie o observabilă $\hat{A}$ a sistemului considerat. Valoarea sa la un moment dat este dată de media cuantică $\langle \hat{A}(t) \rangle = (\psi, \hat{A}\psi)$ și depinde evident de timp. Pentru un sistem în echilibru termodinamic vom spune că observabilei $\hat{A}$ îi corespunde un parametru termodinamic derivat, definit prin relația

$$\overline{\langle \hat{A}(t) \rangle} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle \hat{A}(t) \rangle \, dt. \tag{II.33}$$

Menționăm că această definiție corespunde situației în care sistemul s-a aflat în starea pură $\psi(t)$. În realitate, furnizarea parametrilor termodinamici nu ne permite să operăm cu stări pure și sîntem obligați să apelăm la serviciile operatorului de densitate. Statistica implicată de acest operator este echivalentă cu utilizarea unui colectiv statistic de stări pe care se mediază proprietățile sistemului. Aceasta înseamnă că media furnizată în formula (II.7) este echivalentul medici spațiale din statistica clasică. Prin urmare, avem de comparat cele două mărimi $\langle \hat{A} \rangle_\rho$ și $\overline{\langle \hat{A} \rangle}$ menționate anterior.

Studiul relației dintre cele două mărimi se face cu un arsenal de calcul deosebit de bogat și dificil, care implică demonstrarea ca prim pas a faptului că integrala (II.33) există, ceea ce constituie echivalentul cuantic al teoremei

lui Birkhoff. Menționăm că atunci cînd se definește $\langle \hat{A}(t) \rangle$ este util să se treacă de la stările proprii ale operatorului $\hat{H}$ la stările proprii comune ale operatorilor macroscopici $\{\hat{H}\}$, $\{\hat{A}\}$, $\{\hat{B}\}, \ldots$, ceea ce este echivalent cu împărțirea spațiului Hilbert al stărilor pe pături energetice și a acestora pe celule. Esența formulărilor axiomatice se reduce la demonstrarea faptului că dacă măsurînd starea sistemului la un moment dat descoperim că aceasta se află într-o celulă oarecare, la o nouă măsurare a stării este extrem de probabil să găsim sistemul într-o celulă a păturii de energie corespunzătoare stării de echilibru.

Cu ajutorul celor definite în paragraful anterior putem defini un operator de densitate „grosieră", care reunește caracterul statistic al definiției tuturor mărimilor termodinamice cu noua organizare a spațiului Hilbert al stărilor realizată prin ansamblul de operatori compatibili $\{\hat{H}\}$, $\{\hat{A}\}$, $\{\hat{B}\}, \ldots$. Mărimile medii definite cu ajutorul acestui operator densitate întrunesc toate calitățile pentru a fi comparate direct cu mărimile medii temporale. Altfel spus, avem la dispoziție, cel puțin formal, tot ceea ce ne trebuie pentru a elabora o teorie completă a statisticii cuantice. Din păcate, încă sîntem cel puțin tot atît de departe de o teorie coerentă a statisticii cuantice cît sîntem de departe de înțelegerea statisticii clasice.

Rezultatul cel mai important al acestor divagații calitative este acela că putem, pentru cvasitotalitatea scopurilor practice calculative, să admitem echivalența celor două medii și să operăm consecvent cu media spațială definită prin relația (II.7). Prin urmare, țelul principal constă în postularea unor dependențe între operatorul de densitate $\hat{\rho}$ și hamiltonianul sistemului, adică a unor „distribuții" statistice. Mai menționăm că pentru a calcula cvasitotalitatea parametrilor termodinamici nu este nevoie să folosim operatorii macroscopici definiți mai sus, deoarece rezultatele dobîndite prin utilizarea operatorului hamiltonian exact $\hat{H}$ sînt în foarte bună concordanță cu experiența. Utilizarea operatorilor macroscopici și, implicit, a două tipuri de operatori de densitate (fină și grosieră) este însă obligatorie atunci cînd vrem să analizăm calitativ sensul de evoluție a unui colectiv statistic. Aceasta se va face în unul din capitolele următoare.

II.5. DISTRIBUȚIA MICROCANONICĂ ÎN STATISTICA CUANTICĂ

Fie un sistem termodinamic perfect izolat din punct de vedere macroscopic. Este evident că din punct de vedere microscopic furnizarea condițiilor macroscopice în care se află sistemul nu este suficientă pentru a asigura staționaritatea stărilor și pentru a permite descrierea cuantică completă a sistemului. De aceea vom spune că starea acestuia este caracterizată prin operatorul de densitate, căruia în reprezentarea de energie îi va corespunde

matricea de densitate ρ_{mn}. Vom presupune că condiției de microcanonicitate din mecanica statistică clasică îi corespunde în cazul cuantic condiția

$$\rho_{nm} = \begin{cases} \Gamma^{-1}\,\delta_{nm} \text{ pentru } E \leqslant E_n \leqslant E + \Delta E \\ 0 \quad \text{în celelalte cazuri.} \end{cases}$$

E_n sînt stările proprii ale hamitonianului neperturbat, adică ale hamiltonianului sistemului perfect izolat microscopic, iar Γ este subspațiul Hilbert corespunzător intervalului de energie minimal ΔE sesizabil din punct de vedere microscopic.

Fie $\hat{H}$ hamiltonianul (microscopic) al sistemului, pe care îl vom presupune dependent de un număr oarecare de parametri exteriori (macroscopici) a_i. (De exemplu, putem considera că în loc să ținem cont de volumul finit al sistemului prin intermediul condițiilor la frontieră introducem caracteristicile groapei de potențial în care se află sistemul în însuși hamiltonianul sistemului). Vom defini parametrul macroscopic de forță conjugat $\bar{A}_i$ prin relația

$$\bar{A}_i = \mathrm{Tr}\,[\hat{\rho}\,\hat{A}_i] \tag{II.34}$$

unde

$$\hat{A}_i = \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \tag{II.35}$$

Avîndu-se în vedere spectrul deosebit de dens al operatorului de energie, vom presupune că Γ este o funcție continuă și diferențiabilă de energii. Să observăm că, în general, operatorii $\hat{A}_i$ și $\hat{H}$ nu comută. Utilizînd corespondenții macroscopici ai operatorilor $\hat{A}_i$ și $\hat{H}$, (supoziție ce concordă cu presupunerea continuității spectrului energiei), această dificultate se înlătură și într-o reprezentare de energie putem scrie

$$\bar{A}_i = \Gamma^{-1}\,\mathrm{tr}\,\hat{A}_j, \tag{II.36}$$

Trebuie să precizăm semnificația operatorului de forță generalizată $\hat{A}_j$. Vom spune că

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_j}\mathrm{d}a_j = \hat{H}\,(a_j + da_j) - \hat{H}(a_j). \tag{II.39}$$

Pentru ca expresia de mai sus să aibă sens trebuie să presupunem că, în intervalul ΔE considerat, numărul stărilor proprii este același pentru ambii termeni din partea dreaptă. Să considerăm acum o schimbare arbitrară de stare în ipoteza că E și a_j sînt parametri macroscopici de care depinde starea sistemului. Vom avea

$$\mathrm{d}\ln\Gamma = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \sum_j \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial a_j}\,\mathrm{d}a_j \tag{II.38}$$

sau într-o reprezentare de energie

$$\mathrm{d}\ln\Gamma = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\sum \bar{A}_j\,\mathrm{d}a_j \tag{II.39}$$

unde am ținut cont de definiția forțelor generalizate A_j și de expresia lor într-o reprezentare de energie. Expresia de mai sus este analoagă cu egalitatea termodinamică

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,(\mathrm{d}U + \sum \bar{A}_j\,\mathrm{d}a_j) \tag{II.39'}$$

și dacă egalăm $\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}$ cu $\frac{1}{kT}$ și pe $\ln \Gamma$ cu $\frac{S}{K}$, cele două formule devin identice. Aceasta ne permite să scriem, în cazul distribuției microcanonice

$$S = k \ln \Gamma \tag{II.40}$$

o expresie analoagă cu cea din cazul clasic.

De asemenea se poate demonstra că cea mai generală exprimare a entropiei se poate realiza cu ajutorul matricei de densitate

$$S = -k\,\mathrm{tr}\;(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}). \tag{II.41}$$

Să folosim distribuția microcanonică pentru demonstrarea teoremei virialului în statistica cuantică. Fie o observabilă oarecere $\hat{A}$. Media sa obținută cu ajutorul distribuției microcanonice va fi

$$\bar{A} = \mathrm{tr}(\hat{\rho}\;\hat{A}) = \Gamma^{-1}\;\mathrm{tr}\;\hat{A} \tag{II.42}$$

Fie un sistem format din N componente, având masele m fiecare. Considerăm hamiltonianul sistemului de forma

$$\hat{H} = \sum \frac{\hat{\vec{p}}_i^{\,2}}{2m} + \hat{U}. \tag{II.43}$$

Vom defini operatorul de energie cinetică

$$\hat{E}_{cin} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}}{2m} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i}\,\Delta_i \tag{II.44}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde Δ_i este operatorul laplaceian. De asemenea, vom defini operatorul virial

$$[\hat{V}] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \vec{q}_i \frac{\partial \hat{U}}{\partial \vec{q}_i}. \tag{II.45}$$

Teorema virialului se exprimă sub forma generală

$$\bar{\hat{E}}_{cin} = [\bar{\hat{V}}]. \tag{II.46}$$

În cazul distribuției microcanonice acesteia îi corespunde expresia mai simplă

$$\mathrm{tr}\, \hat{E}_{cin} = \mathrm{tr}\, [\hat{V}]. \tag{II.47}$$

Pentru a demonstra relația de mai sus să observăm că notînd cu $|n>$ vectorii proprii ai hamiltonianului, avem pentru o observabilă arbitrară $\hat{A}$

$$\langle m \mid (\hat{H}, \hat{A}) \mid n \rangle = (E_m - E_n) < \langle n \mid A \mid n \rangle \tag{II.48}$$

ceea ce ne arată că în această reprezentare elementele diagonale ale comutatorului sînt nule. În speță avem

$$\langle n \mid [\hat{\vec{q}}_i \hat{\vec{p}}_i, \hat{H}] \mid n \rangle = 0. \tag{II.49}$$

Utilizînd algebra comutatorilor avem

$$[\hat{\vec{q}}_i \hat{\vec{p}}_i, \hat{H}] = [\hat{\vec{q}}_i, \hat{H}]\, \hat{\vec{p}}_i + \hat{\vec{q}}_i [\hat{\vec{p}}_i, \hat{H}] \tag{II.50}$$

și observînd că

$$[\hat{\vec{q}}_i, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{\vec{p}}_i$$

$$[\vec{p}_i, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial q_i} \tag{II.51}$$

obținem

$$\langle m \mid [\hat{\vec{q}}_i \hat{\vec{p}}_i, \hat{H}] \mid m \rangle = 2i\hbar \left\langle m \left| \left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{1}{2} \hat{\vec{q}}_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \right] \right| m \right\rangle \tag{II.52}$$

ceea ce demonstrează teorema virialului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.6. DISTRIBUȚIA CANONICĂ ÎN STATISTICA CUANTICĂ

Pornind de la distribuția microcanonică, putem, în principiu, deduce riguros expresii ale matricei de densitate pentru subsisteme ale unui sistem termodinamic perfect izolat, presupunînd că subsistemele realizează schimb de energie sau de energie și substanță cu restul sistemului și presupunînd că sistemul termodinamic este în echilibru. Astfel, în literatură*) sînt deduse corespondentele cuantice ale distribuțiilor canonice și macrocanonice. Pentru scopurile urmărite de noi este mai convenabil să postulăm aceste distribuții. Reaccentuăm faptul că pentru sistemele termodinamice uzuale nu este nevoie să folosim operatorii macroscopici, deoarece diferența între rezultatele ce le-am obține folosindu-i și rezultatele obținute prin folosirea operatorilor microscopici este mult sub limita erorilor experimentale.

În cele ce urmează ne vom referi la legea de distribuție a unui subsistem al unui sistem termodinamic, în echilibru termic cu acesta (deci realizînd schimb de energie cu acesta). Vom postula deci forma operatorului de densitate pentru un subsistem cu N grade de libertate

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \tag{II.53}$$

sau mai precis

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left(\frac{\hat{H}}{kT} \right)^l (-1)^l \tag{II.59}$$

unde Z este un număr (*nu* un operator) ce se poate calcula folosind condiția de normare a lui $\hat{\rho}$ și este exprimat prin

$$Z = \mathrm{tr}\,(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}). \tag{II.55}$$

Într-o reprezentare de energie, matricea de densitate corespunzătoare operatorului $\hat{\rho}$ este diagonală

$$\rho_{nn} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{II.56}$$

Aici am presupus că subsistemul este la temperatura T a sistemului care funcționează ca termostat. Din condiția de normare a matricii de densitate avem

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{II.55'}$$

*) Vezi, de exmplu; D a v î d o v, *Kvantovaia mehanica*, Moskva, ediția a doua.

Dacă nivelul energetic E_n este g_n ori degenerat exponențialele din expresia matricei de densitate se înmulțesc cu factorul de degenerare corespunzător și obținem

$$\rho_{nn} = \frac{g_n}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{II.56'}$$

iar pentru Z, care este funcția de partiție în statistica cuantică, obținem

$$Z = \sum g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{II.57}$$

Valoarea medie (termodinamică) a unei observabile $\hat{A}$ se scrie, deci

$$\overline{\hat{A}} = \mathrm{tr}\left[\frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}\right] \tag{II.58}$$

sau în reprezentarea de energie avem

$$\overline{\hat{A}} = \frac{1}{Z} \sum_{l=0}^{\infty} A_l g_l e^{-\frac{E_l}{kT}}. \tag{II.59}$$

faptul că la exponențială în expresia operatorului de densitate avem tocmai raportul $\frac{\hat{H}}{kT}$ (adică faptul că numitorul raportului este kT) se poate demonstra prin copierea raționamentului din statistica clasică și de aceea nu am insistat la redemonstrarea lui.

Avînd funcția de partiție, din nou printr-un raționament similar cu cel din situația clasică, putem scrie energia liberă a sistemului ca

$$F = -kT \ln Z. \tag{II.60}$$

Vom spune în cele ce urmează că atunci cînd funcția de partiție se poate exprima printr-o expresie de forma (II.55) sau (II.57) ne situăm în cadrul statisticii lui Gibbs.

A_{nm} rămasă este cvasidiagonală. Prin urmare, în această accepțiune, operatorul A devine diagonal (aproape) odată cu operatorul de energie, valorile proprii ale sale pot fi și ele organizate în „pături" și macroscopic poate fi măsurat simultan cu măsurarea energiei. Problema poate fi adîncită în sensul obținerii unei teorii matematice a subspațiilor organizate prin împărțirea energiei în pături. *)

*) Cititorul interesat poate găsi o tratare adecuată a problemei în cartea lui von Neumann (*Mathematische Grundlagen der Quantenmekhanik*) în articolul fundamental al lui von Kampen Physica, **20**, p. 603 (1954)) sau în lucrări recente dedicate teoriei procesului de măsurare.

II.7. STATISTICA LUI GIBBS. GRADE DE LIBERTATE CLASICE. APLICAȚII

Așa cum a fost arătat mai sus, în cazul unui sistem în echilibru termic cu un termostat, statistica clasică ne dă o funcție de distribuție

$$\rho = \frac{1}{Z\,(2\pi h)^N}\, e^{-\frac{H(q,p)}{kT}}, \quad \text{unde} \quad Z = \frac{1}{(2\pi h)^N}\int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}\,d\Gamma. \tag{II.61}$$

N este numărul gradelor de libertate ale sistemului, iar statistica cuantică ne dă pentru elementele diagonale ale matricei de densitate expresiile

$$\rho_n = \frac{g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z}, \quad \text{unde} \quad Z = \sum g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{II.62}$$

În practică apare adesea o situație interesantă în care anumite grade de libertate permit o tratare clasică, în timp ce altele necesită, o tratare cuantică. Un exemplu, în acest sens îl oferă un gaz obișnuit, la presiune normală. Mișcarea de translație a moleculelor, cel puțin în cazul cînd incinta în care se află gazul este destul de mare (un paralelipiped cu laturi de lungime de ordinul de mărime al unei sutimi de milimetru este destul de mare) poate fi considerată într-o excelentă aproximație ca fiind clasică, în timp ce rotația și vibrația moleculei precum și gradele de libertate ale mișcării electronice trebuie neapărat considerate cuantic.

Să considerăm un sistem macroscopic care îndeplinește o asemenea condiție. Fie H hamiltonianul acestui sistem. Dacă între gradele de libertate clasice și cele cuantice nu există o suprapunere, înseamnă că vom putea scrie

$$H \approx H_{clasic} + H_{cuantic}. \tag{II.63}$$

Spectrul energetic al hamiltonianului clasic este continuu și, astfel, în (II.26) la calcularea funcției de partiție putem scrie

$$Z = Z_{clasic} \cdot Z_{cuantic} \tag{II.64}$$

unde convenim să notăm

$$Z_{clasic} = \frac{1}{(2\pi h)^N}\int e^{-\frac{H_{clasic}}{2kT}}\,d\Gamma_{clasic} \tag{II.65}$$

în care N este numărul total al gradelor de libertate clasice, iar Γ_{clasic} este spațiul fazelor pentru variabilele canonice clasice, și de asemenea

$$Z_{cuantic} = \sum g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{II.66}$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E_n sînt valorile proprii ale hamiltonianului cuantic $H_{cuantic}$. Energia liberă a sistemului se va scrie de data aceasta

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_{clasic} - kT \ln Z_{cuantic} \tag{II.67}$$

adică este o funcție aditivă de componentele cuantice și clasice. Să mai menționăm că dacă există grade de libertate cuantice ce nu interferă între ele — cum ar fi într-o bună aproximație rotația moleculară, vibrația moleculară și mișcarea electronică, — hamiltonianul se poate scrie ca o sumă a acestor grade de libertate

$$H_{cuantic} = H_{rot} + H_{vib} + H_{electronic}. \tag{II.68}$$

Funcțiile de undă sînt produse de funcții de undă definite în spațiile corespunzătoare diferitelor grade de libertate, energiile proprii se exprimă prin sume ale energiilor corespunzătoare diferitelor grade de libertate

$$E_n = E_{rot}^{(K)} + E_{vib}^{(V)} + E_{electronic}^{(n)} \tag{II.69}$$

iar funcția de partiție se va scrie evident

$$Z_{cuantic} = Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{electronic} \tag{II.70}$$

unde avem evident

$$Z_{rot} = \sum_K g_{rot}^{(K)} \cdot e^{-\frac{E_{rot}^{(K)}}{kT}} \tag{II.71}$$

$$Z_{vib} = \sum_\nu g_{vib}^{(\nu)} \cdot e^{-\frac{E_{vib}^{(\nu)}}{kT}} \tag{II.72}$$

$$Z_{electronic} = \sum_n g_{electronic}^{(n)} e^{-\frac{E_{electronic}^{(n)}}{kT}}. \tag{II.73}$$

Ca exemplu de aplicare a celor arătate mai sus să considerăm un sistem oarecare format din molecule monoatomice și să considerăm că energia totală se poate scrie ca o sumă a energiei cinetice, care este o funcție pătratică de momentele conjugate coordonatelor carteziene ale moleculelor (privite ca puncte materiale) și a energiei potențiale, care depinde de interacțiile între molecule și de interacția cu cîmpul exterior exercitat asupra sistemului. Presupunînd că mișcarea de translație a moleculelor poate fi tratată clasic, elementul de matrice al matricei densității se va scrie

$$\rho \approx ae^{-\frac{E_{cin}(p)}{kT}} dp \cdot \rho_{potential}. \tag{II.74}$$

Condiția de normare pentru ρ se va scrie acum ca o condiție de normare pentru partea dependentă de momente împreună cu o condiție de normare pentru partea dependentă de celelalte variabile de care depinde energia. Accentuăm din nou că p reprezintă momentele conjugate coordonatelor carteziene ale moleculelor. Să ne ocupăm în cele ce urmează numai de partea corespunzătoare momentelor. Notînd prin dP_p probabilitatea ca momentele să se găsească în intervalul $p + dp$, p avem

$$dP_p = ae^{-\frac{E_{cin}(p)}{kT}} dp, \quad (dp = dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \ldots). \tag{II.75}$$

Energia cinetică totală a corpului se poate scrie ca o sumă de energii individuale ale moleculelor și vom putea considera că probabilitatea dP_p se descompune într-un produs de probabilități corespunzătoare fiecărei molecule. Deci dacă numărul moleculelor este $\mathcal{N}$ avem

$$dP_p = \prod_{i=1}^{\mathcal{N}} dP_{\vec{p}_i} \tag{II.76}$$

unde $dP_{\vec{p}_i}$ reprezintă probabilitatea ca momentele moleculei i să se afle în intervalul $\vec{p}_i + d\vec{p}_i$, $\vec{p}_i$. Vom avea deci, renunțînd la indicele i

$$dP_{\vec{p}} = ae^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \tag{II.77}$$

Este evident că din cauza separării variabilelor fiecare componentă $dP_{\vec{p}_i}$ trebuie normată separat, adică avem

$$1 = a\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \tag{II.78}$$

Integrala de mai sus se descompune în trei integrale simple de tipul

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{II.79}$$

Se vede ușor că dacă vom calcula integrala vom obține

$$a(2\pi mkT)^{3/2} = 1$$

și de aici

$$dP_p = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \tag{II.80}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Trecînd de la spațiul impulsurilor la cel al vitezelor, regăsim legea de distribuție a vitezelor a lui Maxwell

$$dp_v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \qquad (II.81)$$

care se poate transforma într-o suprapunere a trei legi independente

$$dP_{v_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \ldots \text{etc.} \qquad (II.82)$$

Menționăm încă odată faptul că nu am făcut presupunerea că sistemul este un gaz perfect, legea avînd o aplicabilitate incomparabil mai largă decît cea inițial concepută de către Maxwell. Astfel, într-o bună aproximație legea de mai sus poate fi concepută și ca o lege de distribuție a vitezelor unor atomi componenți ai unor molecule.

Cunoscînd funcția de distribuție din spațiul vitezelor, putem trece la calcularea valorilor medii ale tuturor funcțiilor ce depind de viteză.

Astfel, viteza (dirijată) medie este evident nulă, deoarece funcția de integrat este impară. Viteza pătratică medie este însă diferită de zero, avînd valoarea

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \qquad (II.83)$$

de unde deducem ușor valoarea energiei cinetice medii a unei molecule

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT \qquad (II,84)$$

în concordanță cu legea echipartiției energiei.

Este util să transcriem formula lui Maxwell în coordonate sferice. Vom avea

$$dP_v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dv \qquad (II.85)$$

unde θ este colatitudinea, φ unghiul azimutal, iar v este valoarea absolută a vitezei.

Dacă nu ne punem problema să aflăm distribuția vitezei după direcții ci doar după mărime, va trebui să integrăm după θ și φ și vom avea

$$dP_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \, dv. \qquad (II.86)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest caz are sens să ne întrebăm care este valoarea medie a mărimii vitezei; aceasta va fi

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \qquad \text{(II.87)}$$

sau, efectuînd calculele, obținem

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m}}. \qquad \text{(II.87')}$$

Se mai vorbește adesea de viteza (ca mărime) cea mai probabilă. Mărimea ei se obține ușor din expresia (II.50) punînd condiția de maximum pentru funcția $v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$. Aceasta ne conduce la anularea derivatei sale în raport cu viteza

$$\left(2v - \frac{m}{kT} v^3 \right) e^{-\frac{mv}{2kT}} = 0$$

de unde

$$v_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \qquad \text{(II.88)}$$

Comparînd cele trei expresii $\sqrt{\vec{v}^2}$, $\bar{v}$ și v_{pr} observăm că avem

$$\sqrt{\vec{v}^2} > \bar{v} > v_{pr}. \qquad \text{(II.89)}$$

Trebuie să accentuăm încă odată faptul că rezultatele obținute mai sus se referă la valorile medii ale vitezelor oricărui sistem microscopic component al unui sistem macroscopic în echilibru termic cu un termostat. Astfel poate fi vorba de un atom într-o rețea cristalină, o moleculă în mișcarea globală de translație într-un lichid sau de o suspensie coloidală într-o mișcare browniană. Esențial este ca mișcarea microobiectului să poată fi considerată cvasiclasică.

O situație asemănătoare o întîlnim atunci cînd macrosistemul este format dintr-un ansamblu de rotatori microscopici liberi. Dacă temperatura este suficient de mare (vom lămuri mai tîrziu, cînd vom studia rotatorul în statistica cuantică, ce înțelegem prin temperatura suficient de mare) mișcarea rotatorului poate fi considerată cvasiclasică. Enegia unui rotator liber fiind

$$\varepsilon_r(q, p) = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\Phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \qquad \text{(II.90)}$$

pentru un ansamblu de rotatori independenți funcția de distribuție poate fi considerată ca un produs de funcții de distribuție pentru fiecare rotator

în parte. Am notat mai sus prin I momentul de inerție al rotatorului, iar prin p_θ și p_Φ impulsurile conjugate „coordonatelor" θ și Φ respectiv. Putem deci scrie probabilitatea ca rotatorul să aibă impulsurile și coordonatele respective în intervalele $(p_\theta + \mathrm{d}p_\theta\,;\, p_\theta)$; $(p_\Phi + \mathrm{d}p_\Phi\,;\, p_\Phi)$; $(\theta + \mathrm{d}\theta\,;\, \theta)$ și $(\Phi + \mathrm{d}\Phi\,;\, \Phi)$; aceasta va fi

$$\mathrm{d}P = Ce^{-\frac{\left(p_\theta^2 + \frac{p_\Phi^2}{\sin^2\theta}\right)}{2IkT}} \mathrm{d}p_\theta\, \mathrm{d}p_\Phi\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\Phi. \tag{II.91}$$

Funcția de partiție Z poate fi considerată ca un produs de funcții Z calculate pentru fiecare rotator. Deoarece rotatorului îi corespund 2 grade de libertate, dacă avem N rotatori identici, funcția de partiție clasică Z se va scrie

$$Z_{clasic}^{rotator} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2N}\, N!}\left[\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\Phi \int_0^\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\Phi\, e^{-\frac{\left(p_\theta^2 + \frac{p_\Phi^2}{\sin^2\theta}\right)}{2IkT}}\right]. \tag{II.92}$$

Un calcul simplu ne arată că aceasta este

$$Z_{clasic}^{rotator} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2kTI}{(2\pi\hbar)^2}\right)^N \tag{II.92'}$$

De aici se obține, simplu

$$F_{clasic}^{rotator} = -kT \ln Z_{clasic}^{rotator} = -NkT\left[\ln\left(\frac{2kTI}{(2\pi\hbar)^2}\right) - \ln N + 1\right]$$

sau

$$F_{clasic}^{rotator} = NkT\left[\ln\frac{N}{e} - \ln\left(\frac{2kTI}{(2\pi\hbar)^2}\right)\right] \tag{II.93}$$

unde e este baza logaritmilor naturali. De aici, folosind legile termodinamicii obținem energia liberă a unui ansamblu de rotatori

$$U_{clasic}^{rotator} = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T} = NkT \tag{II.94}$$

regăsind astfel legea echipartiției energiei pentru rotatori

$$\bar{\varepsilon}_{clasic}^{rotator} = kT. \tag{II.95}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.8. STATISTICA LUI GIBBS. GRADE DE LIBERTATE CUANTICE. OSCILATORUL ARMONIC

Un exemplu în care se poate urmări ideia dezvoltată mai sus — adică operarea pe grade de libertate independente — , dar în care vom utiliza metodele fizicii cuantice, este acela al oscilatorului armonic.

Este bine știut faptul că hamiltonianul unui ansamblu de oscilatori armonici ce nu interacționează este dat de

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{p_\alpha^2 + m_\alpha^2 \omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{m_\alpha} \tag{II.96}$$

unde q_α este elongația oscilatorului α și p_α este momentul conjugat acesteia. Și în acest caz, hamiltonianul este exprimat ca o sumă de termeni corespunzători fiecărui oscilator, deci funcția de distribuție poate fi scrisă și aici ca un produs de funcții de distribuție pentru fiecare oscilator. Am putea și de data aceasta, considerînd mișcarea oscilatorului ca fiind cvasiclasică, să ne punem problema funcției de distribuție pentru coordonate și impulsuri în parte. Problema clasică pentru impulsuri am rezolvat-o în paragraful precedent. Clasic avem distribuția maxweliană a impulsurilor

$$\mathrm{d}P_p = \frac{1}{(2\pi\, mkT)^{1/2}}\, e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\, \mathrm{d}p. \tag{II.97}$$

Avîndu-se în vedere rolul simetric jucat de coordonate și impulsuri în acest caz putem scrie imediat legea de distribuție pentru coordonatele unui oscilator

$$\mathrm{d}P_q = \left[\omega\, \frac{m}{2\pi kT}\right]^{1/2} e^{-\frac{m\omega^2 q^2}{2kT}}\, \mathrm{d}q. \tag{II.98}$$

Ne punem însă problema să găsim soluția pentru cazul cuantic. Acest lucru are și o importanță intrinsecă, dar ne va furniza și condiția de valabilitate a aproximației cvasiclasice.

Fie ψ_n funcțiile de undă ale stărilor staționare ale oscilatorului. Știm din mecanica cuantică că ele sînt reale. Tot din mecanica cuantică știm că în reprezentarea de coordonate, matricea operatorului $\hat{p} = -i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}$ are elementele nenule numai pentru tranzițiile $n \to n \pm 1$ și că aceste elemente sînt

$$\frac{1}{m} p_{n-1,n} = -i\omega\, q_{n+1,n}; \quad \frac{1}{m} p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}. \tag{II.99}$$

Pentru a obține expresia pentru $\mathrm{d}P_q$ în cazul cuantic vom proceda astfel. Vom observa că $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ ne dă probabilitatea (pînă la o constantă arbitrară)

ca oscilatorul să se găsească în starea cuantică n. În starea cuantică n distribuția cuantică a probabilităților coordonatei este dată de ψ_n^2. Prin urmare, probabilitatea ca oscilatorul să aibă coordonate în intervalul $(q + dq, q)$, indiferent de starea sa cuantică, este

$$dP_q = a dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}} \psi_n^2 \qquad (II.100)$$

deoarece în orice stare cuantică n, oscilatorul are probabilitatea $a dq\, e^{-\frac{E_n}{kT}} \psi_n^2$ de a se găsi în intervalul dq. Ne propunem acum să calculăm suma. Pentru aceasta se observă că

$$\rho_q = a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kE}} \psi_n^2 \qquad (II.101)$$

ne dă densitatea de probabilitate ca oscilatorul să se afle în intervalul dq. Calculînd derivata în raport cu q, obținem

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}.$$

Observînd că operatorul momentului este $p = -i\hbar \frac{d}{dq}$ și ținînd cont de cele spuse în (II.99), avem

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar} \hat{p} \psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1,n} \psi_{n-1} + p_{n+1,n} \psi_n) =$$

$$= \frac{m\omega}{\hbar} (q_{n-1,n} \psi_{n-1} - q_{n+1,n} \psi_{n+1})$$

De aici avem

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2am\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n} \psi_n \psi_{n-1} e^{-\frac{E_n}{kT}} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\frac{nE}{kT}} \right\}. \qquad (II.102)$$

Cunoscînd proprietatea importantă a elementelor de matrice ale operatorului q și anume că sînt simetrice față de diagonală, adică $q_{n+1,n} = q_{n,n+1}$ și că $q_{-0,1} = 0$, precum și faptul că valorile proprii ale energiei oscilatorului sînt $E_n = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right)$ obținem

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega m}{\hbar} (1 - e^{\frac{\hbar}{2kT}}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\frac{E_n}{kT}}. \qquad (II.103)$$

(Am ținut cont de faptul că în paranteza (II.102) la prima sumă putem însuma de la 1 în sus, sau schimbînd pe n în $n + 1$ însumăm tot de la zero).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

La exponențială $E_{n+1} = E_n + \hbar\omega$.

Să calculăm acum expresia $q\rho_q$. Avem, ținînd cont de faptul că și lui q îi corespunde o matrice sub și supradiagonală

$$q\rho_q = a\Sigma e^{-\frac{E_n}{kT}} q\,\psi_n\psi_n = a\sum_n (q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1}\,e^{-\frac{E_n}{kT}} + q_{n+1,n}\psi_n\psi_{n+1}\,e^{-\frac{E_n}{kT}}).$$

Cu aceleași argumente ca mai sus, avem

$$q\rho_q = a(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}\,e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Comparînd (II.103) cu (II.104) observăm că putem scrie

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega m}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar}{2kT}\right) q\rho_q \qquad \text{(II.105)}$$

sau, integrînd, obținem

$$\rho_q = C\,e^{-\left(q^2\frac{\omega m}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}. \qquad \text{(II.106)}$$

Punînd condiția să avem

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_q\,dq = 1$$

obținem

$$dP_q = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\frac{\hbar}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\left\{q^2\frac{\omega m}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}} dq. \qquad \text{(II.107)}$$

Din motive de simetrie

$$dP_p = \left(\frac{1}{\pi m\hbar\omega}\,\mathrm{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\left\{\frac{p^2}{m\omega\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}} dp. \qquad \text{(II.108)}$$

Din formulele de mai sus putem trage unele concluzii interesante. Astfel, se observă că și în cazul unor oscilatori armonici, distribuția impulsurilor — și deci a vitezelor — este de tip maxwellian, adică $e^{-\beta p^2}$. Deosebirea constă în ceea ce privește coeficientul lui p^2. Se observă că la o temperatură suficient de mare $kT \gg \hbar\omega$, deoarece th se reduce la argument, redobîndim cu ușurință distribuția maxwelliană obișnuită. Dacă

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sîntem în cazul opus $kT \ll h\omega$, th devine egală cu unitatea și obținem astfel

$$dP_q = \left(\frac{2}{m\hbar\omega}\right)^{1/2} e^{-\frac{p^2}{m\hbar\omega}} dp. \tag{II.109}$$

Am obținut în acest caz și o elucidare a condiției „temperatură suficient de mare" pentru care statistica cvasiclasică este valabilă. Transcriind cele două cazuri limită pentru distribuția coordonatelor obținem

$$dP_q = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-q^2\frac{\omega^2 m}{2kT}} dq \quad (kT \gg h\omega) \tag{II.110}$$

și

$$dP_q = \left(\frac{2m\omega}{h}\right)^{1/2} e^{-q^2\frac{2\pi\omega m}{h}} dq \quad (kT \ll h\omega). \tag{II.111}$$

II.9. DISTRIBUȚIA MACROCANONICĂ ÎN STATISTICA CUANTICĂ

Din experiența dobîndită la elaborarea distribuțiilor microcanonice și canonice în statistica cuantică am putea trage concluzia, falsă, că la elaborarea distribuției macrocanonice putem transcrie pur și simplu rezultatele cunoscute din statistica clasică, cu grija ca în loc de integrale, în funcția de partiție, să avem urma operatorului de densitate. Să ne reamintim însă că distribuția macrocanonică este în special destinată studierii sistemelor termodinamice cu număr variabil de particule și că în expresia funcției de partiție, pe lîngă hamiltonian mai apare și numărul de particule, în general variabil, al sistemului. Or, deoarece exponențiala este doar o scriere simbolică prescurtată pentru seria corespunzătoare, înseamnă că înainte de a trece la dezvoltarea calculelor va trebui să examinăm semnificația tuturor mărimilor ce intervin în expresia funcției de partiție.

Fie, pentru început, un sistem format din N particule identice care nu interacționează, aflate într-un cîmp exterior. Hamiltonianul acestui sistem poate fi scris ca

$$\hat{H} = \sum_{a=1}^{N} \hat{H}_a \tag{II.112}$$

unde am indiciat prin a fiecare particulă. Faptul că particulele sînt identice și că se află în condiții exterioare identice ne arată că valorile proprii ale energiei fiecărei particule sînt aceleași

$$\varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3, \ldots \tag{II.113}$$

Pentru moment vom neglija complicațiile ce survin la tratarea în mecanica cuantică a sistemelor cu particule identice. (Ne vom referi la

acestea în paragraful următor). Starea sistemului se va putea scrie, într-o reprezentare de coordonate, ca o sumă (simetrizată după reguli ce vor fi discutate în paragraful următor) de produse de funcții de undă pentru fiecare din cele N particule. Fie Ψ starea sistemului în reprezentarea de coordonate.

Să notăm prin N_1, N_2, N_3, ... numerele de ocupare ale stărilor ε_1, ε_2, ..., avem evident $\Sigma N_j = N$). Dacă particulele nu interacționează numerele de ocupare ale stărilor se conservă. Dacă particulele interacționează numerele de ocupare nu se mai conservă. În acest caz vom putea vorbi doar de o distribuție a probabilităților a diferitelor valorii ale numerelor de ocupare (condiția $\Sigma N_j = N$ rămînînd, evident, tot timpul valabilă).

Să observăm că reprezentarea de coordonate nu este unica reprezentare posibilă și în orice caz nu este totdeauna cea mai avantajoasă. În teoria cuantică a cîmpurilor, acolo unde numărul de „particule" nu se conservă, deci acolo unde scrierea funcției de stare în reprezentarea de coordonate este improprie, s-a elaborat o reprezentare mult mai avantajoasă — într-un „spațiu al numerelor de ocupare". Metoda folosită la elaborarea acestei reprezentări se numește „cuantificarea a doua" și rezultatele ei sînt folosite în toate ramurile fizicii moderne. O vom folosi și noi.

Fie $\Phi(N_1, N_2, \ldots; t)$ funcția de undă în spațiul numerelor de ocupare. Vom transcrie întregul formalism al mecanicii cuantice a sistemului de N particule în noua reprezentare. Aceasta înseamnă că vom transcrie și hamiltonianul sistemului, și toți ceilalți operatori în noua reprezentare.

Să definim un ansamblu de operatori indiciați prin (1), (2), (3),... care acționează asupra funcțiilor de undă ale unei particule, respectiv două particule, respectiv trei particule etc. Să luăm un reprezentant al primului tip de operatori $\hat{F}^{(1)}$ simetric față de toate particulele

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_a \hat{f}_a^{(1)} \tag{II.114}$$

unde operatorul $\hat{f}_a^{(1)}$ acționează numai asupra funcțiilor de variabile q_a. Acest operator va avea în reprezentarea Φ numai elemente diagonale, care nu modifică numerele $N_1, N_2, \ldots$ și elemente nediagonale pentru care unul din aceste numere crește cu o unitate iar altul scade cu o unitate.

Valoarea medie a operatorului $\hat{F}^{(1)}$ în starea $\Phi(N_1, N_2, \ldots)$ va fi

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_i f_{ii}^{(1)} N_i \tag{II.115}$$

unde

$$f_{ii}^{(1)} = \int \psi_i(\vec{q})\, \hat{f}^{(1)} \psi_i \vec{q})\, d\vec{q} \tag{II.116}$$

unde am omis indicii referitori la particule. Se definesc niște operatori $\hat{a}_i$ care acționînd asupra funcției $\Phi(N_1, \ldots, N_i, \ldots)$ reduc cu o unitate valoarea variabilei N_i, adică

$$\hat{a}_i \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots) = \sqrt{N_i}\, \Phi(N_1, \ldots, N_i - 1, \ldots).$$

Elementele de matrice ale acestor operatori sînt

$$\langle N_i - 1 | \hat{a}_i | N_i \rangle = \sqrt{N_i}. \tag{II.118}$$

Avîndu-se în vedere acțiunea lor asupra funcției Φ, acești operatori se numesc „de anihilare". Scriind conjugatul hermitic al elementului de matrice (II.118) avem

$$\langle N_i | \hat{a}_i^+ | N_i - 1 \rangle = \sqrt{N_i}$$

sau

$$\langle N_{i+1} | \hat{a}_i^+ | N_i \rangle = \sqrt{N_i + 1}. \tag{II.119}$$

Aceasta înseamnă că operatorul a_i^+ acționînd asupra funcției $\Phi(N_1, N_2, \ldots)$ crește valoarea variabilei N_i cu o unitate, adică

$$\hat{a}_i^+ \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots) = \sqrt{N_i + 1}\, \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i + 1) \tag{II.120}$$

Operatorii aceștia se numesc „de creație". Să vedem ce se întîmplă acum, atunci cînd acționează asupra funcției Φ operatorul $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$. Vom avea:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}\, \Phi = a_i^+ (\hat{a}_i\, \Phi(N_1, \ldots, N_i, \ldots) = \hat{a}_i^+ [\sqrt{N_i} \Phi(N_1, \ldots, N_i + 1), \ldots] =$$

$$= N_i \Phi(N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots),$$

adică Φ este o funcție proprie a operatorului $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$ cu valoarea proprie N_i. Vom putea deci transcrie operatorul $\hat{F}^{(1)}$ definit mai sus ca

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)}\, \hat{a}_i^+ a_k \tag{II.121}$$

unde am ținut cont de faptul că $F^{(1)}$ fie lasă nemodificat numărul de particule în stări, fie crește cu o unitate numărul de particule dintr-o stare i și scade simultan numărul de particule dintr-o stare k tot cu o unitate. În mod similar putem transcrie acum operatorii care acționează asupra funcțiilor de undă a două particule

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a>b} \hat{f}_{ab}^{(2)} \tag{II.122}$$

sub forma

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{j,k,m,n} (f^{(2)})_{mn}^{jk}\, \hat{a}_k^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_m \hat{a}_n \tag{II.123}$$

unde

$$(f^{(2)})^{jk}_{mn} = \iint \psi^*_j(\vec{q}_1)\ \psi^*_k(\vec{q}_2)\ f^{(2)}\psi_m(\vec{q}_1)\ \psi_n(\vec{q}_2)\ \mathrm{d}\vec{q}_1\ \mathrm{d}\vec{q}_2$$

și așa mai departe.

Considerînd acum un sistem de N particule ce interacționează, vom putea scrie hamiltonianul acestuia ca

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}^{(1)}_a + \sum_{a>b} \hat{U}^{(2)}((\vec{q}_a, \vec{q}_b) + \sum_{a>b>c} \hat{U}^{(3)}(\vec{q}_a, \vec{q}_b, \vec{q}_c) + \ldots$$

unde avem

$$\hat{H}^{(1)}_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_a + \hat{U}^{(1)}(q_a) \tag{II.125}$$

și unde $U^{(1)}(q_a)$ este energia potențială a unei particule în cîmp. Ceilalți termeni $\hat{U}^{(2)}$, $\hat{U}^{(3)}$, ... corespund interacției bi-, tri-,... particulă. Cu ajutorul noilor operatori vom avea

$$\hat{H} = \sum_{j,k} H^{(1)}_{jk}\hat{a}^+_j\hat{a}_k + \frac{1}{2}\sum_{j,k,m,n}(U^{(2)})^{jk}_{mn}\hat{a}^+_k\hat{a}^+_j\hat{a}_m\hat{a}_n + \ldots$$

Să definim noii operatori

$$\hat{N}_j = \hat{a}^+_j\hat{a}_j. \tag{II.127}$$

Valorile proprii ale acestui operator sînt întregi, nenegative, așa cum am văzut mai sus. Vom putea, prin urmare defini operatorul corespunzător numărului de particule prin expresia

$$\hat{N} = \sum_j \hat{N}_j = \sum_j \hat{a}^+_j\hat{a}_j. \tag{II.128}$$

Menționăm că algebra operatorilor $\hat{a}_j$ se divide în două tipuri de algebre, după tipul de simetrie la care aparțin particulele identice analizate (vezi paragraful următor și manuale standard de mecanică cuantică). Esențial este faptul că *independent de tipul de particule,* operatorul $\hat{N}$ comută cu hamitonianul $\hat{H}$, adică

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0 \tag{II.129}$$

ceea ce ne spune că este o constantă a mișcării și mărimea corespunzătoare (numărul de particule) poate fi măsurată simultan cu energia.

BCU IAȘI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Dacă funcțiile $\psi_j(\vec{q})$ alese în definirea elementului de matrice (II.116) sînt funcțiile proprii ale hamitonianului corespunzător particulelor ce nu interacționează avem

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i. \tag{II.130}$$

Măsurabilitatea simultană a energiei și a numărului de particule ne permite să scriem operatorul de densitate în cazul distribuției macrocanonice. Indicînd de acum încolo prin $1,2,\ldots,\sigma$ tipurile de particule din care este constituit sistemul, vom putea postula operatorul de densitate sub forma

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{\frac{\sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i \hat{N}_i - \hat{H}}{kT}} \tag{II.131}$$

unde k este constanta lui Boltzman și T temperatura absolută (numere, *nu* operatori), iar μ_i sînt potențialele chimice ale speciilor de particule i. Vom avea condiția de normare cunoscută

$$\operatorname{tr} \hat{\rho} = 1$$

căreia îi corespunde condiția

$$\Xi = \operatorname{tr} e^{\frac{\sum_{i}^{\sigma} \mu_i \hat{N}_i - \hat{H}}{kT}} \tag{II.132}$$

Diagonalizînd matricea de densitate în reprezentarea de energie, avem

$$\rho_{nn} = \frac{1}{\Xi} e^{\frac{\sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i N_i - E_n}{kT}} \tag{II.133}$$

Scriind în această bază normarea matricei de densitate avem

$$\Sigma \rho_{nn} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_\sigma=0}^{\infty} e^{\frac{\sum_{i=1}^{\sigma} \mu_i N_i}{kT}} \left(\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) = 1 \tag{II.134}$$

sau

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_\sigma=0}^{\infty} e^{\sum_i \frac{\mu_i N_i}{kT}} Z^{(N)} \tag{II.135}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $Z^{(N)}$ este funcția de partiție pentru distribuția canonică a unui sistem cu ansamblul dat de număr de particule ($N = N_1 + N_2 + \ldots + N_\sigma$). Valoarea medie a unei observabile $\hat{A}$ pe ansamblul macrocanonic va fi

$$\overline{\hat{A}} = \frac{1}{\Xi} \operatorname{tr}\left(\hat{A}\, e^{\frac{\sum_i \mu_i \hat{N}_i - \hat{H}}{kT}}\right) \tag{II.136}$$

și în baza corespunzătoare funcțiilor proprii ale energiei :

$$\overline{\hat{A}} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \left(\sum_n A_{nn}^{(N)} e^{\frac{\sum_i \mu_i N_i - E_n}{kT}} \right) \tag{II.137}$$

unde sumarea referitoare la N are semnificația din formula (II.134). În special, valoarea medie a energiei va fi

$$\overline{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \left[E_n e^{\frac{\sum_i \mu_i N_i - E_n}{kT}} \right] \tag{II.138}$$

și a numărului de particule ale componentei i

$$N_i = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_\sigma=0}^{\infty} N_i\, e^{\frac{\sum_i \mu_i N_i}{kT}} Z^{(N)}. \tag{II.139}$$

Să redefinim și în acest caz operatorul de forță generalizată $\hat{A}_i$ conjugat deplasării generalizate a_i ca

$$\hat{A}_i = \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \tag{II.140}$$

unde derivata parțială din partea dreaptă trebuie înțeleasă în spiritul celor discutate la distribuția microcanonică. Diferențiind relația de normare (II.132) în raport cu a_i obținem

$$0 = \operatorname{tr} \frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial a_i} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_i} \right) \tag{II.141}$$

sau relația deosebit de sugestivă

$$\overline{\hat{A}_i} = \frac{\partial (-kT \ln \Xi)}{\partial a_i}. \tag{II.142}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vedem de aici, deja, că expresia $kT \ln \Xi$ va juca un rol important în cele ce urmează. Acest lucru va deveni mai clar dacă vom diferenția funcția Ξ din (II.132). Avem

$$\mathrm{d}\,\Xi = \mathrm{tr}\left\{\left[\sum_{i=1}^{\sigma} \hat{N}_i \mathrm{d}\left(\frac{\mu_i}{kT}\right) - \hat{H}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{kT}\right) - \frac{1}{kT}\sum_j \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_j}\mathrm{d}\,a_j\right] \cdot e^{\frac{\sum_{i=1}^{\sigma}\mu_i \hat{N}_i - \hat{H}}{kT}}\right\}$$

sau, ordonînd termenii, obținem

$$\mathrm{d}\,\Xi = \frac{1}{kT}\mathrm{tr}\left\{\left[\sum_{i=1}^{\sigma} N_i \mathrm{d}\mu_i - \frac{1}{T}\left(\sum_i \hat{N}_i \mu_i - \hat{H}\right)\mathrm{d}\,T - \sum \hat{A}_j \mathrm{d}\,a_j\right] e^{\frac{\sum_i \mu_i \hat{N}_i - \hat{H}}{kT}}\right\} \tag{II.143}$$

Împărțind cu Ξ și înmulțind cu kT obținem

$$\mathrm{d}(kT \ln \Xi) = S\,\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{a} N_i\,\mathrm{d}\,\mu_i - \sum_j \overline{A}_j \mathrm{d}a_j \tag{II.144}$$

unde am notat prin S expresia

$$S = \frac{\overline{E} - \Sigma \mu_i N_i}{T} + k \ln \Xi. \tag{II.145}$$

Considerînd că $\overline{E}$ este energia internă a sistemului și μ_i sînt potențialele chimice, este clar că S joacă rol de entropie, iar expresia $kT \ln \Xi$ joacă rol de pV. Vom avea deci

$$pV = kT \ln \Xi \tag{II.144'}$$

și

$$\mathrm{d}(pV) = S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{\sigma} N_i \mathrm{d}\mu_i - \sum_j \overline{A}_j \mathrm{d}a_j. \tag{II.146}$$

Ecuația (II.146) este în conformitate cu legile termodinamicii și ne arată că am utilizat judicios în expresia operatorului de densitate constantele k, T, μ_i.

Funcția Ξ definită prin relația (II.132) se numește funcție macrocanonică de distribuție. Din ea se obțin toate proprietățile sistemului. De exemplu, din (II.144) obținem cu ușurință expresia entropiei

$$S = k\left(\ln \Xi + T\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right) \tag{II.147}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a numărului de molecule ale componentei i

$$N_i = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i} \tag{II.148}$$

și a forțelor generalizate

$$\overline{A}_j = -kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial a_j}. \tag{II.149}$$

În speță, dacă unica forță generalizată este presiunea, corespunzătoare volumului ca deplasare generalizată, avem

$$\mathrm{d}(pV) = S\,\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{\sigma} N_i \mathrm{d}\mu_i + p\mathrm{d}V \tag{II.150}$$

și presiunea se va defini ca

$$p = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \tag{II.151}$$

În sfîrșit, din (II.145) și (II.144) se obține

$$\overline{E} = kT^2 \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}. \tag{II.152}$$

Condiția de echilibru a două subsisteme în contact termic este

$$T' = T''. \tag{II.153}$$

Dacă cele două subsisteme considerate sînt separate printr-un perete semipermeabil penetrabil pentru moleculele componentei i, avem condiția de echilibru chimic

$$\mu_i' = \mu_i''. \tag{II.154}$$

Dacă cele două subsisteme sînt separate printr-un perete izolant, ce se mișcă fără frecare, avem realizată condiția de echilibru mecanic

$$\overline{A}_j' = \overline{A}_j'' \tag{II.155}$$

Să remarcăm aici că mai sus am dat două definiții (II.144′ și II.151) presiunii. În general aceste două definiții *nu* concordă. De asemenea definiția entropiei (II.156) în general *nu* concordă cu cea obținută în cazul distribuției canonice. Aceste contradicții interne ale teoriei sînt legate de caracterul aleatoriu al numărului de particule ale sistemului.

– c. 297

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.10. SISTEME DE PARTICULE IDENTICE

Atunci cînd am trecut în statistica clasică la studiul unui sistem termodinamic format din N particule identice am constatat că ipoteza identității particulelor conduce la un rezultat paradoxal — paradoxul lui Gibbs. Acolo, pentru a ieși din încurcătură am adoptat o soluție ad-hoc care s-a dovedit pînă la urmă corectă, dar care nu a putut fi justificată decît prin argument de plauzibilitate. Într-adevăr, introducerea factorului $1/N!$ la funcția de partiție a putut fi considerată acolo ca un truc și nu ca o metodă de lucru.

Studiul statisticii cuantice a particulelor identice implică însă unele modificări profunde atît ale modului de gîndire cît și a tehnicii de calcul față de concepția clasică. Pentru a înțelege mai bine lucrurile să ne referim la exemplul unui sistem format din două particule identice (*1*) și (*2*). În fizica clasică, dacă într-un anumit moment al existenței lor aceste două particule au fost discernabile, în întreaga lor istorie viitoare ele rămîn discernabile. Oricare ar fi procesul de interacțiune a celor două particule, ele nu-și pierd individualitatea, putînd fi urmărite tot timpul și identificate.

În fizica cuantică, însă, lucrurile stau esențial diferit. Să presupunem din nou că avem un sistem format din două particule identice. Fiecare dintre acestea este caracterizată la un moment dat printr-un pachet de unde asociat particulei. În conformitate cu legile de bază ale fizicii cuantice acest pachet se lărgește încontinuu, astfel încît după un timp suficient de lung, chiar dacă inițial cele două pachete au fost distincte, ele pot să se suprapună parțial. Aceasta înseamnă că din momentul începerii suprapunerii nu vom mai putea distinge cele două particule, deoarece în conformitate cu prevederile mecanicii cuantice fiecare din particule are o probabilitate finită de a fi prevăzută în orice regiune spațială în care este extins pachetul de unde. Deci, din momentul suprapunerii parțiale a celor două pachete de undă particulele devin indiscernabile. Aceasta înseamnă că excluzînd unele intervale de timp foarte scurte, în care sistemele termodinamice formate din particule identice sînt „preparate", un sistem de particule identice în statistica cuantică este format din subsisteme indiscernabile.

Să trecem acum să examinăm pe scurt comportarea în spiritul statisticii cuantice a unui sistem termodinamic format din N particule identice. El este caracterizat dinamic printr-un operator $\hat{H}(q_1, \ldots, q_N)$ care este invariant la interschimbarea oricăror două particule $\hat{H}(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_l, \ldots, q_N) = \hat{H}(q_1, \ldots, q_l, \ldots, q_i, \ldots, q_N)$, unde prin q_i am notat ansamblul coordonatelor de poziție și a celorlalte coordonate ale particulei i. Să presupunem că sistemul se află izolat într-o incintă cu ai cărei atomi nu realizează schimb de energie (este vorba de fapt despre o groapă de potențial cu pereții infinit de înalți). În acest caz sistemul se găsește într-o stare staționară ce poate fi caracterizată prin funcția de undă $\psi_n(q_1, \ldots, q_N)$ ce satisface ecuația stărilor staționare

$$\hat{H}\,\psi_n(q_1, \ldots, q_N) = E_n\,\psi_n(q_1, \ldots, q_N). \tag{II.156}$$

Fie $\hat{P}$ un operator de interschimbare a particulelor i și l, adică

$$\hat{P}\,\psi_n(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_l,\ldots,q_N) = \psi_n(\ldots,q_l,\ldots,q_i,\ldots). \quad \text{(II.157)}$$

Conform metodelor mecanicii cuantice, este limpede că ecuația stărilor staționare pentru $\hat{P}\psi_n$ se va scrie

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1}(\hat{P}\psi_n) = E_n\hat{P}\psi_n. \quad \text{(II.158)}$$

(Aplicați ecuației (II.156) operatorul $\hat{P}$ și utilizați faptul că $\hat{P}^{-1}\hat{P} = 1$).

Dar, prin definiție, am văzut că $\hat{H}$ este invariant la interschimbarea oricăror două particule, astfel că avem

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \hat{H} \quad \text{(II.159)}$$

și ecuația (II.156) devine

$$\hat{H}(\hat{P}\psi_n) = E_n(\hat{P}\psi_n). \quad \text{(II.160)}$$

Se observă că, odată cu ψ_n, și $\hat{P}\psi_n$ este tot o funcție proprie a hamiltonianului $\hat{H}$ cu aceeași valoare proprie E_n. Avem, deci, ceea ce se numește o degenerare de schimb. Dacă cumva $\hat{P}\psi_n$ este proporțional cu ψ_n, adică $\hat{P}\psi_n = a\,\psi_n$, observînd că aplicarea de două ori a operatorului $\hat{P}$ este echivalentă cu readucerea sistemului la starea inițială, deci cu aplicarea operatorului identitate $P^2\psi_n = \psi_n$, avem evident $a^2 = 1$, de unde $a = \pm 1$. Prin urmare, în acest caz putem scrie

$$P\psi_n = \pm\,\psi_n. \quad \text{(II.161)}$$

Vom numi simetrice funcțiile proprii care satisfac relația (II.161) cu semnul $+$ și le vom nota prin $\psi_n^{(S)}$ și antisimetrice funcțiile proprii care satisfac relația cu semnul $-$ și le vom nota prin $\psi_n^{(A)}$. La prima vedere nu ar exista nici un motiv să nu se poată întîmpla ca pentru un sistem de N particule identice o parte din funcțiile proprii să fie simetrice, iar altele să fie antisimetrice. Să vedem ce s-ar întîmpla în acest caz.

Este bine știut faptul că pentru o observabilă $\hat{O}$, mărimile cu semnificație macroscopică sînt elementele de matrice $(\psi_m, \hat{O}\psi_n)$. Pe de altă parte, toate observabilele trebuie să fie insensibile la permutarea oricăror două particule (adică, matematic, invariante, vezi cazul $\hat{H}$). Să presupunem că o funcție proprie — de exemplu cea corespunzătoare stării m este simetrică,

iar cea corespunzătoare stării n este antisimetrică. Să calculăm matricea $(\psi_m^{(S)}, \hat{O}\psi_n^{(A)})$. Vom avea

$$(\psi_m^{(S)}, \hat{O}\psi_n^{(A)}) = (\psi_m^{(S)}, P^{-1}\hat{O}P\psi_n^{(A)}) = (P\,\psi_m^{(S)}, \hat{O}\,P\psi_n^{(A)}) = -\,(\psi_m^{(S)},\ \hat{O}\psi_n^{(A)}). \quad \text{(II.162)}$$

De aici se vede că avem

$$(\psi_m^{(S)}, \hat{O}\varphi_n^{(A)}) = 0. \quad \text{(II.163)}$$

Se observă de aici că ansamblele de funcții proprii simetrice $\{\psi_n^{(S)}\}$ și antisimetrice $\{\psi_n^{(A)}\}$ formează două sisteme de funcții de undă care nu se influențează reciproc. Aceasta înseamnă că dacă avem un sistem compus din particule identice, acesta va fi caracterizat fie prin funcții proprii simetrice, fie prin funcții proprii antisimetrice. De aici rezultă că vom avea două tipuri de statistici ale particulelor identice : statistici cu funcții proprii simetrice numite statistici Bose-Einstein și statistici cu funcții proprii antisimetrice numite statistici Fermi-Dirac. Pauli a arătat că statisticile particulelor cu spin întreg sînt de tip Bose-Einstein, iar statisticile particulelor cu spin semiîntreg sînt de tip Fermi-Dirac. Din păcate încă nu s-a elaborat o demonstrație teoretică elementară a acestui fapt, iar demonstrarea lui Pauli bazată pe teoria cuantică relativistă a cîmpurilor depășește țelurile propuse de noi. De altfel, cu puține excepții, în cele ce urmează nu vom introduce variabilele de spin vorbind pur și simplu de particule Bose-Einstein sau bosoni și particule Fermi-Dirac sau fermioni fără a ne ocupa de spinul acestora.

Să trecem acum la formularea concretă a unor funcții proprii pentru cazul fermionilor și al bosonilor. Fie un sistem complet de funcții proprii monoparticule, ortonormat adică

$$\int \mathrm{d}\vec{r}\, u_\alpha^*(\vec{r})\, u_\beta(\vec{r}) = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{(II.164)}$$

unde $\delta_{\alpha\beta}$ este simbolul lui Kronecker, $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases}$. Să notăm prin $u_\alpha(1)$ expresia $u_\alpha(\vec{r}_1)$ și să notăm prin $\{\alpha_1, \ldots, \alpha_N\}$ un ansamblu de stări cuantice cu care vom indicia cele N funcții proprii monoparticulă. Fie P permutarea care transformă mulțimea ordonată de indici $(1,2,\ldots,N)$ în mulțimea ordonată $\{P_1, P_2, \ldots, P_N\}$ de indici. Funcția proprie a sistemului de N particule identice se va putea scrie ca

$$\Phi_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \delta_p [u_{\alpha_1}(P_1)\, u_{\alpha_2}(P_2) \ldots u_{\alpha N}(P_N)] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \delta_p [u_{p\alpha_1}(1) \ldots u_{p\alpha N}(N)] \quad \text{(II.165)}$$

unde δ_p este dat de următoarea regulă

$$\delta_p = 1 \quad \text{pentru bosoni}$$

$$\delta_p = \begin{cases} 1 & (P \text{ par}) \\ -1 & (P \text{ impar}) \end{cases} \quad \text{pentru fermioni} \tag{II.166}$$

Vom spune despre o permutare P că este pară dacă este nevoie de un număr par de permutări de cîte un singur pas pentru a se ajunge la ordinea inițială și impară altfel. Este evident că o permutare modifică cel mult semnul funcției Φ, deci nu ne duce la o funcție nouă. Să observăm că pentru fermioni Φ se poate scrie sub forma determinantului lui Slater

$$\Phi_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha 1}(1) & u_{\alpha 2}(1) & \ldots & u_{\alpha N}(1) \\ u_{\alpha 1}(2) & u_{\alpha 2}(2) & \ldots & u_{\alpha N}(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ u_{\alpha 1}(N) & u_{\alpha 2}(N) & \ldots & u_{\alpha N}(N) \end{vmatrix} \tag{II.167}$$

Se observă aici în mod clar că pentru fermioni, toți α_i sînt distincți.

Ținînd cont de ordonarea sistemului de funcții proprii monoparticulă (II.164) avem

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\beta) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N \, \Phi_{\alpha_1\ldots\alpha_N}(\vec{r}, \ldots, \vec{r}) \, \Phi_{\beta_1\ldots\beta_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}) = 0 \tag{II.168}$$

dacă $\{\alpha_1, \ldots, \alpha_N\}$ diferă de $\{\beta_1, \ldots, \beta_N\}$, deoarece pentru cel puțin una din ansamblul variabilelor de poziție, avem

$\int u_\alpha(\vec{r}_i) \, u_\beta(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = 0$. Deci sistemul Φ_α este ortogonal. Să calculăm acum $(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha)$; avem

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N \frac{1}{N!} \sum_p \sum_Q \delta_p \delta_Q \left[u^*_{p\alpha_1}(1) \, u_{Q\alpha_1}(1)\right] \ldots$$

$$\ldots \left[u^*_{p\alpha N}(N) \, u_{Q\alpha N}(N)\right]. \tag{II.169}$$

În cazul fermionilor trebuie să avem $p = Q$, deoarece toți i sînt distincți, deci,

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) = 1 \quad \text{(pentru fermioni)}. \tag{II.170}$$

Pentru bosoni, însă, nimeni nu ne împiedică să avem aceleași stări. Să presupunem că pentru indicele α, deci pentru o stare dată, avem N_α funcții $u(r_i)$ cu aceeași valoare. Vom avea evident

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) = \prod_\alpha N_\alpha! \text{ (pentru bosoni)}. \tag{II.171}$$

BCU CLUJ / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Numerele n poartă denumirea de numere de ocupare și sînt

$$\begin{aligned} N_\alpha &= 0,1,2,\ldots, N \text{ (bosoni)} \\ N_\alpha &= 0,1 \qquad\quad \text{(fermioni)}, \end{aligned} \tag{II.172}$$

cu condiția suplimentară evidentă

$$\sum N_\alpha = N.$$

Fermionii sînt particule care se supun principiului de excluziune al lui Pauli; în fiecare stare cuantică există cel mult o particulă. Această afirmație este echivalentă cu (II.172).

Trebuie să menționăm că (II.165) constituind un sistem complet de funcții proprii pentru sistemul de N particule, poate servi la descrierea oricărei stări a acestuia (evident în cazul staționar).

De asemenea menționăm că prin considerarea numai a funcțiilor simetrice (pentru bosoni) sau antisimetrice (pentru fermioni) a fost eliminată degenerarea de schimb.

Din cele de mai sus, s-ar părea, la prima vedere, că în cazul sistemelor formate, din particule identice, în cazul statisticii cuantice avem două tipuri de statistici: Bose-Einstein pentru particulele cu spin întreg și Fermi-Dirac pentru particulele cu spin semiîntreg. Vom arăta, în cele ce urmează, că în anumite cazuri cele două statistici duc asimptotic la concluzii identice, care coincid cu concluziile ce s-ar desprinde dintr-o statistică „semicuantică" în care modificările aduse la trecerea de la tratarea clasică la cea cuantică se manifestă doar prin trecerea de la un spectru continuu al energiilor la un spectru discret, statistică denumită adesea de tip Boltzmann. Pentru a ușura înțelegerea vom considera că avem două particule identice. Dacă acestea sînt bosoni, funcția de undă simetrică se scrie

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_m(\vec{q}_1)\, \psi_n(\vec{q}_2) + \psi_m(\vec{q}_2)\, \psi_n(\vec{q}_1)] \tag{II.173}$$

unde am marcat prin $\vec{q}_1$ totalitatea coordonatelor ce caracterizează particula *1* și prin $\vec{q}_2$ aceleași pentru *2*. Dacă particulele sînt fermioni avem

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_m(\vec{q}_1)\, \psi_n(\vec{q}_2) - \psi_m(\vec{q}_2)\, \psi_n(\vec{q}_1)]. \tag{II.174}$$

Să presupunem că funcția ψ_m va avea valori semnificative pentru acele valori ale coordonatei pentru care funcția de undă ψ_n este nulă, și invers. În acest caz vom avea:

$$\psi_m^*(\vec{q}_1)\psi_n(\vec{q}_1) \approx \psi_n^*(\vec{q}_1)\, \psi_m(\vec{q}_1) \approx \psi_m^*(\vec{q}_2)\, \psi_n(\vec{q}_2) \approx \psi_n^*(\vec{q}_2)\, \psi_m(\vec{q}_2) \approx 0. \tag{II.175}$$

Calculînd densitatea de probabilitate de a găsi particulele în această stare, vom avea

$$\Psi_A^* \Psi_A = \psi_S^* \psi_S = \frac{1}{2} \{|\psi_m(\vec{q}_1)|^2 |\psi_n(\vec{q}_2)|^2 + |\psi_m(\vec{q}_2)|^2 |\psi_n(\vec{q}_1)|^2\}. \tag{II.176}$$

Calculînd probabilitatea de a găsi o particulă în elementul de volum $d\vec{q}^{(m)}$, în care ψ_m este semnificativ și cealaltă particulă în elementul de volum $d\vec{q}^{(n)}$ în care ψ_n este semnificativ avem

$$\{|\psi_S|^2 = |\psi_A|^2\} (d\vec{q}_1^{(m)} d\vec{q}_2^{(n)} + d\vec{q}_2^{(m)} d\vec{q}_1^{(n)}) =$$

$$= \frac{1}{2} |\psi_m(\vec{q}_1)|^2 |\psi_n(\vec{q}_2)|^2 dq_1^{(m)} dq_2^{(n)} + \frac{1}{2} |\psi_m(\vec{q}_2)|^2 |\psi_n(\vec{q}_1)|^2 d\vec{q}_2^{(m)} d\vec{q}_1^{(n)}.$$

Aceasta ne arată că am obținut același rezultat ca și cum am fi pornit cu funcțiile nesimetrizate

$$\Psi = \psi_m(\vec{q}_1) \psi_n(\vec{q}_2) \text{ și } \Psi = \psi_n(\vec{q}_1) \psi_m(\vec{q}_2).$$

Prin urmare, în cazul în care pachetele de undă ale diferitelor subsisteme (particule) identice ce alcătuiesc sistemul nu se suprapun, în decursul intervalului de timp în care are loc experimentul, adică dacă nu au loc ciocniri între particule, acestea se comportă ca și cum ar fi discernabile. Aceasta se întîmplă atunci cînd „ocupabilitatea" oricărei stări cuantice este infimă în comparație cu unitatea. Ajungem astfel la statistica cuantică a particulelor localizabile numită, așa cum am spus mai sus, statistica Boltzmann, în care avem notînd prin $\bar{N}_n$ numărul mediu de particule în starea n

$$\bar{N}_n \ll 1. \tag{II.177}$$

Menționăm că într-o gamă extrem de vastă de condiții se poate opera cu succes cu acest tip de statistică.

Revenind la cazul general a N particule identice independente și notînd prin $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_r$ nivelele de energie ale unei particule oarecare (evident, aceleași pentru toate particulele), valorile proprii ale hamiltonianului sistemului vor fi

$$E_i = \sum N_i \varepsilon_i \tag{II.178}$$

unde N_i sînt numerele de particule din stările ε_i și vor fi supuse restricției

$$\sum_i N_i = N. \tag{II.179}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Notînd prin g_i gradul de degenerare al nivelului ε_i, este limpede că în cazul particulelor localizate numărul de stări corespunzător unei distribuiri D data a particulelor pe nivele este

$$\Gamma_D = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad \text{(Boltzmann)} \tag{II.180}$$

deoarece condițiile sistemului, (II.178) și (II.179), nu se modifică atunci cînd particulele de pe același nivel se permută între ele, și atunci cînd trec dintr-o stare degenerată a unui nivel pe altă stare degenerată a aceluiași nivel.

Numărul stărilor simetrice corespunzătoare valorii proprii (II.178) a hamiltonianului este de

$$\Gamma_D = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)}{N_i!\,(g_i - 1)} \quad \text{(Bose-Einstein).} \tag{II.181}$$

Acesta se poate calcula prin metode combinatorice elementare.

Numărul stărilor antisimetrice corespunzătoare valorii proprii (II.178), cu condiția evidentă ca $N_i \leqslant g_i$, este

$$\Gamma_D = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad \text{(Fermi-Dirac)} \tag{II.182}$$

unde se convine să se ia $0! = 1$.

Dacă unele valori ale energiilor nu sînt prime între ele, condițiile (II.178) și (II.179) pot rămîne valabile pentru o altă distribuție a particulelor pe nivele. De exemplu fie energiile a trei nivele $\varepsilon_1 = 4\ \varepsilon_0$, $\varepsilon_2 = 8\varepsilon_0$ și $\varepsilon_3 = 16\ \varepsilon_0$ și fie pe primul nivel 12 particule pe al doilea 4 și pe al treilea 1. Avem evident

$$\sum_{i=1}^{3} N_i \varepsilon_i = 12 \cdot 4\varepsilon_0 + 4 \cdot 8 \cdot \varepsilon_0 + 16\ \varepsilon_0 = 96\ \varepsilon_0$$

$$\sum N_i = 12 + 4 + 1 = 17.$$

Dar și distribuția de 10 particule pe primul nivel și 7 pe al doilea satisface condiția de mai sus: într-adevăr,

$$10 \cdot 4\ \varepsilon_0 + 7 \cdot 8\ \varepsilon_0 + 0 \cdot 16\ \varepsilon_0 = 96\ \varepsilon_0$$

$$10 + 7 = 17.$$

Prin urmare, dimensiunea subspațiului Hilbert corespunzătoare condițiilor restrictive (II.178) și (II.179) va fi

$$\Gamma = \sum \Gamma_D \tag{II.183}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde însumarea se referă la cele menționate mai sus. Dacă presupunem că fiecărei valori E_i a hamiltonianului total și fiecărei distribuții pe nivele în concordanță cu (II.178) și (II.179) îi corespunde o celulă, în sensul discutat anterior, este clar că în această celulă toate observabilele corespund integralelor clasice ale mișcării, sînt diagonalizabile și valorile proprii sînt aceleași. Vom avea deci pentru o astfel de observabilă în cazul distribuției microcanonice

$$\bar{A} = \Gamma^{-1} \sum A_D \Gamma_D. \tag{II.184}$$

Să mai menționăm, în sfîrșit cîteva proprietăți ale operatorilor de anihilare și creare pentru bosoni și fermioni. În cazul bosonilor avem :

$$\hat{a}_j^+ \hat{a}_j \Phi = N_j \Phi$$

$$\hat{a}_j \hat{a}_j^+ \Phi = (N_j + 1) \Phi$$

sau

$$[\hat{a}_j, \hat{a}_j^+] = \hat{a}_j \hat{a}_j^+ - \hat{a}_j^+ \hat{a}_j = 1 \tag{II.185}$$

La fel se poate arăta că

$$\begin{aligned} [\hat{a}_j, \hat{a}_k] &= [\hat{a}_j^+, \hat{a}_k^+] = 0 \\ [\hat{a}_j, \hat{a}_k^+] &= \delta_{jk} \end{aligned} \tag{II.186}$$

În cazul fermionilor, avîndu-se în vedere că într-o stare poate exista o singură particulă (principiul de excluziune al lui Pauli) din $\hat{a}_j^+ \hat{a}_j = N_j$ rezultă că $\hat{a}_j \hat{a}_j^+ = 1 - N_j$ și deci că $\hat{a}_j^+ \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i^+ = 1$,
sau în general

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_j, \hat{a}_k\} &= \{\hat{a}_j^+, \hat{a}_k^+\} = 0 \\ \{\hat{a}_j, \hat{a}_k^+\} &= 1 \end{aligned} \tag{II.187}$$

unde prin $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ am notat anticomutatorul celor doi operatori

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}. \tag{II.188}$$

Cu aceste elemente se poate demonstra afirmația din paragraful precedent că oricare ar fi natura particulelor identice și forma hamiltonianului, avem

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0. \tag{II.}$$

BCU ASTRONOMIE UNIVERSITY LIBRARY

II.11. NUMERELE CELE MAI PROBABILE DE OCUPARE A DIFERITELOR NIVELE DE ENERGIE

Să considerăm un sistem format dintr-un număr N enorm de particule identice (de exemplu $N \geqslant 10^{15}$, ceea ce ocrespunde la mai puțin de 1 milimetru cub de gaz la presiunea normală sau la un gaz electronic corespunzînd la mai puțin de un miligram de metal!). Vom presupune că toate nivelele energetice ε_i au un grad de degenerare g_i enorm și că marea majoritate a nivelelor energetice sînt ocupate cu un număr enorm de particule. Vom avea satisfăcute condițiile (II.178) și (II.179). Vom presupune că sistemul este perfect izolat.

Entropia sistemului se va scrie

$$S = k \ln (\sum \Gamma_D) \tag{II.189}$$

cu condițiile menționate

$$\sum N_i \varepsilon_i = E$$

$$\sum N_i = N.$$

Dintre toate partițiile pe nivele energetice celei corespunzătoare echilibrului îi corespunde valoarea Γ_D maximă. Mai mult chiar, se poate arăta că suma $\sum' \Gamma_D$, unde am notat prin accent suma din care s-a exclus termenul corespunzător echilibrului, satisface relația

$$\sum' \Gamma_D \ll (\Gamma_D)_{echilibru.} \tag{II.190}$$

Într-o bună aproximație putem deci pune

$$S = k \ln (\Gamma_D)_{echilibru.} \tag{II.191}$$

Punînd condiția de maxim cu legături a entropiei

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i}(S + \lambda N + \beta E)\right]_{N_i = \overline{N}_i} = 0 \tag{II.192}$$

unde λ și β sînt multiplicatorii lui Lagrange (niște constante) și utilizînd formula de aproximație a lui Stirling putem obține valorile cele mai probabile $\overline{N}_i$ ale numerelor de ocupare ale diverselor nivele energetice.

În cazul statisticii Fermi-Dirac avem

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\{K[\sum \ln g! - \sum \ln N! - \sum (\ln (g_i - N_i)!] +$$

$$+ \lambda \sum N_i + \beta \sum \varepsilon_i \cdot N_i\}_{N_i = \overline{N}_i} = 0.$$

Calculînd derivata, obținem

$$\bar{N}_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\lambda+\beta\varepsilon_i}{k}} + 1} \quad \text{(fermioni)} \tag{II.193}$$

În cazul statisticii Bose-Einstein, procedînd similar, se obține

$$\bar{N}_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\lambda+\beta\varepsilon_i}{k}} - 1} \quad \text{(bosoni)} \tag{II.194}$$

În cazul statisticii Boltzmann a particulelor discernabile obținem

$$\bar{N}_i = g_i e^{\frac{-\lambda-\beta\varepsilon_i}{k}}. \tag{II.195}$$

Evident, statistica Boltzmann este o statistică asimptotică ambelor statistici cuantice și corespunde situației în care

$$e^{\frac{\lambda+\beta\varepsilon_i}{k}} \gg 1. \tag{II.196}$$

Să menționăm că numerele de ocupare deduse mai sus sînt valori cel mai probabile și au fost deduse în condițiile ipotezei foarte aspre (II.190)

II.12. METODA DARWIN-FOWLER PENTRU CALCULUL VALORILOR MEDII ALE NUMERELOR DE OCUPARE. CAZUL PARTICULELOR LOCALIZABILE

În cele ce urmează dorim să schițăm o metodă extrem de ingenioasă și utilă elaborată inițial de Darwin și apoi perfecționată de Fowler, care permite calcularea valorii medii a numerelor de ocupare folosind o funcție generatoare.

Să remarcăm faptul că această metodă nu se aplică numai la calculul valorilor medii ale numerelor de ocupare ci are un spectru mult mai larg de aplicații. Nu ne vom angaja de la început în rezolvarea cazului celui mai complicat. Vom prefera să elaborăm linia generală a metodei pentru un caz mai simplu, acela al particulelor localizabile și, mai mult, vom presupune că toate stările energetice sînt nedegenerate și că energiile ε_1, ε_2 sînt multipli întregi primi unii față de alții ai unei energii unitate. Pentru o partiție oarecare a particulelor pe nivelele de energie, avem

$$\Gamma = \sum \Gamma_D = \sum \frac{N!}{\Pi N_i!} \tag{II.197}$$

$$\Gamma \bar{N}_j = \sum N_j \frac{N!}{\Pi N_i!} \tag{II.198}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Gamma N\bar{\varepsilon} = \sum \left(\sum N_i \varepsilon_i\right) \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{II.199}$$

cu condițiile de conservare a numărului total de particule (II.178) și a energiei (II.179).

Să considerăm funcția de variabilă complexă z

$$f(z) = \sum_i z^{\varepsilon_i} . \tag{II.200}$$

Se observă cu ușurință că Γ definit în relația (II.197) este tocmai coeficientul lui z^E din expresia

$$[f(z)]^N = [\sum_i z^{\varepsilon_i})]^N. \tag{II.201}$$

Expresia (II.201) este așa-numita funcție generatoare a numărului Γ. Să mai observăm că valoarea medie a numărului de ocupare mai poate fi scrisă și altfel. Avem

$$\Gamma \bar{N}_i = \sum N_j \frac{N!}{\prod_i N_i!} N \sum \frac{(N-1)}{\prod_i N_i!} \tag{II.202}$$

cu condițiile de legătură

$$\sum N_i = N - 1 \tag{II.203}$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = E - \varepsilon_j. \tag{II.204}$$

Într-adevăr, la numitor unul din termenii produsului va fi $N_j!$. Simplificînd cu N_j și notînd ca Π' produsul fără acest termen, avem

$$\Gamma \bar{N}_j = N \sum N_j \frac{(N-1)!}{\prod_i' N_i! N_j!} = N \sum \frac{(N-1)!}{\prod_i' N_i! (N_j - 1)!} .$$

Rezultă de aici imediat că $\Gamma \bar{N}_j$ este coeficientul lui z^E din dezvoltarea lui $N z^{\varepsilon_j} [f(z)]^{N-1}$.

Scriind funcția generatoare (II.201) sub forma

$$[f(z)]^N \sum \frac{N!}{\prod_i N_i!} z^{\sum N_i \varepsilon_i} \tag{II.205}$$

se observă că

$$z \frac{\partial}{\partial z} [f(z)^N] = \sum \left(\sum N_i \varepsilon_i\right) \frac{N!}{\prod_i N_i!} z^{\sum N_i \varepsilon_i} \tag{II.206}$$

obținînd drept coeficient al lui z^E tocmai $\Gamma N\bar{\varepsilon}$.
Aplicînd teorema reziduurilor obținem

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{[f(z)]^N}{z^{E+1}} \, dz, \tag{II.207}$$

$$\Gamma \bar{N}_j = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{N z^{\varepsilon_j} [f(z)]^{N-1}}{z^{E+1}} \, dz. \tag{II.208}$$

$$\Gamma N \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z \frac{\partial}{\partial z} [f(z)]^N}{z^{E+1}} \, dz \tag{II.209}$$

unde contururile (închise) de integrare înconjoară (polul) originea. Calculul acestor integrale se bazează în mod esențial pe faptul că E și N sînt foarte mari, utilizînd, deci, o metodă asimptotică de evaluare. Metoda de calcul elaborată în acest scop de Darwin și Fowler poartă, din motive ce vor fi clare imediat, denumirea de metodă a șeii. Vom începe cu calculul integralei (II.207). Factorul $\frac{1}{z^{E+1}}$ este infinit atunci cînd $z = 0$ și scade de-a lungul semiaxei reale pozitive la 1 atunci cînd z tinde spre 1. Cel de-al doilea factor $[f(z)]^N$ este o funcție monoton crescătoare în intervalul (0,1) de pe

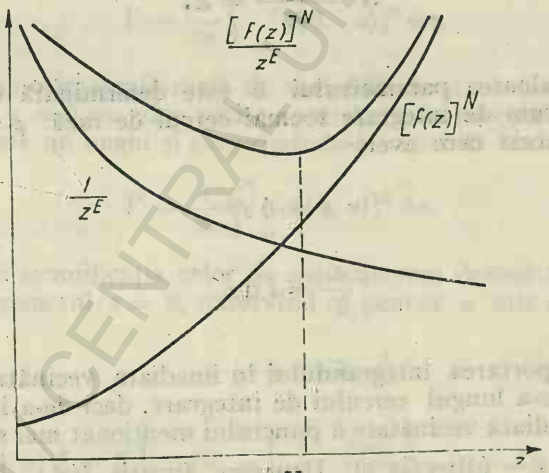


Fig. II 1.

semiaxa reală pozitivă devenind infinit pentru $z = 1$ (într-adevăr suma (II.200) conține o infinitate de termeni, deoarece există o infinitate de nivele energetice). Alura valorilor integrandului este reprezentată calitativ în figura II.1.

BCU MSI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă că pentru o valoare reală θ a variabilei z integrandul are un minim cu atît mai pronunțat cu cît este mai mare N. Acest minim este dat de condiția

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{[f(z)]^N}{z^E}\right]=0 \tag{II.210}$$

S-a ținut cont de faptul că Γ se mai poate scrie mai sugestiv

$$\Gamma=\frac{1}{2\Pi i}\oint\frac{\frac{[f(z)]^N}{z^E}}{z}\,dz.$$

Calculînd derivata avem

$$-E\frac{[f(z)]^N}{z^{E+1}}+N\frac{f'(z)[f(z)]^{N-1}}{z^E}=0 \tag{II.211}$$

ceea ce ne conduce la următoarea ecuație satisfăcută de abscisa minimului

$$N\theta\frac{\partial \ln f(\theta)}{\partial\theta}=E. \tag{II.212}$$

Observăm că valoarea parametrului θ este determinată de E/N. Să ne alegem drept drum de integrare tocmai cercul de rază $\rho=\theta$ cu centrul în origine. Pe acest cerc avem

$$z=\theta e^{i\alpha} \tag{II.213}$$

$$\frac{dz}{z}=i\,d\alpha. \tag{II.214}$$

Să studiem comportarea integrandului în imediata vecinătate a punctului $x=\theta$, $y=0$ de-a lungul cercului de integrare, deci de-a lungul unei direcții care în imediata vecinătate a punctului menționat mai sus este perpendiculară pe axa x — (direcția y). Deoarece funcția $I(z)=\frac{[f(z)]^N}{z^E}$ este analitică în punctul considerat, știm că în vecinătatea lui ea satisface condiția Cauchy-Riemann

$$\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 I}{\partial y^2}=0. \tag{II.215}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Observăm că deoarece de-a lungul axei x punctul $x = 0$, $y = 0$ a fost un punct de minim, adică $\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} > 0$, rezultă din (II.15) că în mod obligatoriu

$$\frac{\partial^2 I}{\partial y^2} < 0 \tag{II.216}$$

și derivata respectivă pentru o vecinătate dată ia valori negative cu atît mai mari cu cît E este mai mare. Prin urmare, de-a lungul axei y, pe cercul ce trece prin $x = 0$, funcția are un maxim extrem de ascuțit în $x = 0$ și $y = 0$. În vecinătatea din planul complex a acestui punct, funcția are forma de șa (vezi fig.II.2). Prin urmare, integrînd de-a lungul cercului de rază θ, contribuția net preponderentă la integrală o are imediata vecinătate a punctului $x = 0 \cdot y = 0$, celelalte părți ale conturului de integrare aducînd o contribuție neglijabilă. Notînd

$$\varphi(z) = \frac{[f(z)]^{N/E}}{z} = [I]^{1/E} \tag{II.217}$$

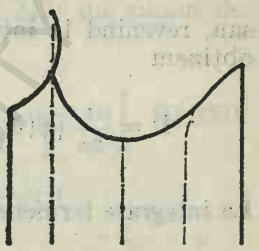


Fig. II. 2.

și reamintind formula (II.214) obținem

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} [\varphi(\theta, \alpha)]^E \, d\alpha. \tag{II.218}$$

Dar aceasta este o integrală reală de variabilă α și observînd că punctele îndepărtate de $y = 0$ nu aduc nici o contribuție la integrală, uitînd pentru o clipă că α este un unghi și considerîndu-l variabilă liniară, putem scrie

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} [\varphi(\theta, \alpha)]^E \, d\alpha. \tag{II.219}$$

Pentru a adînci semnificația celor de mai sus vom dezvolta în serie Taylor integrandul în punctul $z = \theta$, observînd că pentru α mic avem

$$z - \theta = i\theta\alpha. \tag{II.220}$$

Obținem

$$\ln[\varphi(\theta, \alpha)]^E = E\left\{\ln\varphi(\theta) + \left[\frac{1}{\varphi(z)}\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z}\right]_{z=\theta}(z-\theta) + \right. \tag{II.221}$$

$$\left. + \frac{1}{2}(z-\theta)^2\left[\frac{\varphi(z)\left(\frac{\partial^2\varphi(z)}{\partial z^2}\right) - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2}{[\varphi(z)]^2}\right]_{z=\theta} + \cdots\right\}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Observînd că $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ldots}\right)_{z=0} = 0$ și ținînd cont de formula (II.220) avem

$$\ln[\varphi(\theta, \chi]^E = \ln[\varphi(\theta)^E - \frac{1}{2} E \frac{\varphi''(\theta)}{\varphi(\theta)} \alpha^2 \theta^2 + iE A \alpha^3 - \theta(E\alpha^4).$$

unde termenii de ordin superior lui 2 nu au fost calculați. Obținem deci

$$[\varphi(\theta, \alpha)]^E = [\varphi(\theta)]^E \cdot e^{-\frac{1}{2} E \frac{\varphi''(\theta)}{\varphi(\theta)} \alpha^2 \theta^2 + iAE\alpha^3 - O(E\alpha^4)} \tag{II.222}$$

sau, revenind la integrală și ținînd cont de micimea termenilor neglijați, obținem

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} [\varphi(\theta)]^E \int_{-\infty}^{\infty} [1 + i A E \alpha^3 - O(E\alpha^4)] e^{-\frac{1}{2} E \frac{\varphi''(\theta)}{\varphi(\theta)} \theta^2 \alpha^2} d\alpha. \tag{II.223}$$

La integrare termenul în α^3 fiind impar se anulează și obținem

$$\Gamma = \frac{[\varphi(\theta)]^E}{[2\pi E \theta^2 \varphi''(\theta)/\delta(\theta)]^{1/2}} [1 - O(E^{-1})]. \tag{II.224}$$

Pentru E destul de mare $O(E^{-1}) \to 0$ și deci obținem valoarea asimptotică exactă a integralei atunci cînd $E \to \infty$

$$\Gamma_{asimptotic} = \frac{[\varphi(\theta)]^E}{[2\pi E \theta^2 \varphi''(\theta)/\delta(\theta)]^{1/2}} \tag{II.225}$$

Să trecem acum la calculul integralei (II.208). Notînd

$$g(z) = \frac{1}{\ln z} \frac{\partial \ln f(z)}{\partial \varepsilon_j} \tag{II.226}$$

(ε_j fiind o variabilă continuă acum), obținem

$$\Gamma N_j = \frac{N}{2\pi i} \oint \frac{g(z)[f(z)]^N}{z^E} \cdot \frac{dz}{z}. \tag{II.227}$$

Este evident că și integrandul din (II.227) are un minim pe semiaxa reală pozitivă între $x = 0$ și $x = 1$. El poate fi aflat ca rădăcină a ecuației

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{g(x)[f(x)]^N}{x^E} \right\} = 0. \tag{II.228}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă notăm prin θ^* abscisa minimului vom avea

$$N\,\theta^*\frac{\partial \ln f(\theta^*)}{\partial \theta^*} + \theta^*\frac{\partial \ln\, g(\theta^*)}{\partial\, \theta^*} = E. \tag{II.229}$$

Se observă că cel de-al doilea termen al sumei nu depinde nici de N nici de E. Or, făcîndu-l pe N să tindă spre infinit, termenul al doilea devine neglijabil față de primul și deoarece ecuația ce-l definește pe θ^* este identică cu cea care-l definește pe θ, avem

$$\theta^* = \theta. \tag{II.230}$$

Prin urmare punctul $x = \theta$ este pentru integrala (II.217) un minim de șa și procedînd ca mai sus obținem

$$\Gamma\bar{N}_j = \frac{N[\varphi(\theta)]^E}{[2\pi E\theta^2\varphi''(\theta)/\varphi(\theta)]^{1/2}}\left[g(\theta) - \frac{g''(\theta)}{4\,E\,\varphi''(\theta)/\,\varphi\,(\theta)} - \theta(E^{-1})\right]. \tag{II.231}$$

Trecînd la limită $E \to \infty$ obținem din (II.225) și (II.231)

$$\bar{N}_j = N\frac{\theta\varepsilon_j}{f(\theta)}. \tag{II.232}$$

Să trecem acum la ultimul calcul, acela al integralei (II.209). Se observă că și de această dată putem urma drumul parcurs la calculul celorlalte integrale. Pentru $E \to \infty$ se obține rezultatul asimptotic

$$\bar{\varepsilon} = \theta\frac{\partial \ln\, f(\theta)}{\partial\theta}. \tag{II.233}$$

Semnificația parametrului θ se poate obține efectuînd calculele de mai sus pentru două subsisteme în contact termic. Constrîngerile sînt

$$\sum_i N_{1i} = N_1, \quad \sum_i N_{2i} = N_2 \tag{II.234}$$

$$\sum N_{1i}\,\varepsilon_{1i} + \sum N_{2i}\,\varepsilon_{2i} = E \tag{II.235}$$

(se neglijează energia de interacție). Efectuînd calculele se obține rezultatul esențial că la echilibru θ are aceeași valoare pentru ambele subsisteme. Prin urmare θ are semnificația de temperatură. Folosind (II.225) și (II.217) observăm că avem asimptotic

$$\ln\,\Gamma = \ln\frac{[f(\theta)]^N}{\theta^E} \tag{II.236}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și deci

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} = \ln \frac{1}{\theta}. \tag{II.237}$$

Dar, mărimea din partea stîngă este proporțională cu inversul temperaturii absolute; obținem

$$\theta = e^{-\frac{1}{kT}} \tag{II.238}$$

și deci

$$N_j = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}. \tag{II.239}$$

De aici se vede că valoarea medie, asimptotic exactă, coincide cu valoarea cea mai probabilă (II.195) calculată pe căi elementare. Pentru ca această coincidență să fie deplină este necesar să remarcăm că toate considerentele de mai sus le-am fi putut elabora pentru funcția $f(z)$ definită ca

$$f(z) = \sum g_i z^{\varepsilon_i}. \tag{II.240}$$

Am fi obținut în acest caz

$$\bar{N}_j = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}. \tag{II.241}$$

Să observăm că funcția $f(\theta)$ nu este altceva decît funcția de partiție Z din cazul distribuției canonice.

Se poate demonstra că rezultatele obținute mai sus nu sînt influențate simțitor de faptul că în loc să considerăm că valoarea energiei este cuprinsă într-un interval ΔE am luat-o ca valoare exactă.

II.13. METODA DARWIN-FOWLER PENTRU CALCULUL VALORILOR MEDII ALE NUMERELOR DE OCUPARE. CAZUL PARTICULELOR NELOCALIZABILE

Vom căuta în cele ce urmează să elaborăm o metodă similară de calcul al numerelor de ocupare în cazul statisticilor Bose-Einstein și Fermi-Dirac. Pentru a simplifica procedeul de lucru vom presupune și aici că valorile proprii ale energiei pentru o particulă individuală ε_0, ε_1, ... sînt multipli

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

întregi relativ primi ai unei energii unitate și că nivelele sînt nedegenerate, deci $g_i = 1$. Vom observa că atît în statistica Fermi-Dirac cît și în statistica Bose-Einstein toți Γ_D sînt egali cu 1. Prin urmare Γ va fi egal cu numărul de partiții care satisface relațiile suplimentare

$$\sum N_i = N \tag{II.243}$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = E. \tag{II.244}$$

Deosebirea între statistica Fermi-Dirac și cea Bose-Einstein constă în faptul că în statistica Fermi-Dirac N poate fi egal doar cu 0 sau cu 1, în timp ce în cazul statisticii Bose-Einstein poate lua orice valoare. Introducînd convenția că metoda o vom elabora-o pentru ambele statistici simultan, folosind pentru statistica Fermi-Dirac semnele superioare și pentru statistica Bose-Einstein semnele inferioare, este ușor de văzut că funcția generatoare a lui Γ pentru cele două statistici, este

$$f(x, z) = \prod_{\alpha} (1 \pm x z^{\varepsilon_i})^{\pm 1} \tag{II.245}$$

unde x este tot o variabilă complexă ca și z.

Funcțiile generatoare ale lui $\Gamma \overline{N}_j$ sînt

$$x z^{\varepsilon_j} (1 \pm x z^{\varepsilon_j})^{-1} \prod_{\alpha} (1 \pm x z^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1}. \tag{II.246}$$

Teorema reziduurilor ne dă acum

$$\Gamma = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^2 \oint\oint \frac{\prod_{\alpha}(1 \pm x z^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1}}{x^N z^E} \frac{dz}{z} \frac{dx}{x} \tag{II.247}$$

$$\Gamma \overline{N}_j = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^2 \oint\oint \frac{x z^{\varepsilon_j} (1 \pm x z^{\varepsilon_j})^{-1} \prod_{\alpha}(1 - x z^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1}}{x^N z^E} \frac{dx}{x} \frac{dz}{z}. \tag{II.248}$$

Integrarea se face pe cercuri care au centrul în origine și urmează procedura de mai sus, observînd că avem cîte un punct de șa atît pentru variabila z cît și pentru x. Notînd

$$e^{Y(x,z)} = x^{-N} z^{-E} \prod_{\alpha} (1 \pm x z^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1} \tag{II.249}$$

și notînd prin ξ coordonata punctului de șa pentru x și prin ϑ cea pentru z, avem asimptotic

$$\Gamma = \frac{e^{Y(\xi, \vartheta)}}{2(AB - C^2)^{1/2}} \tag{II.250}$$

unde am notat

$$A = \xi^2 \left(\frac{(\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{\substack{x=\xi \\ z=\vartheta}}, \quad B = \vartheta^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{\substack{x=\xi \\ z=\vartheta}}; \quad C = \vartheta\xi \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \right)_{\substack{x=\xi \\ z=\vartheta}} \tag{II.251}$$

și avem

$$AB > C^2. \tag{II.252}$$

Parametrii ϑ și ζ sînt rădăcinile reale și pozitive ale ecuațiilor

$$\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \prod_\alpha (1 \pm \xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1} = \sum_\alpha \frac{\xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha}}{1 \pm \xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha}} = N \tag{II.253}$$

și

$$\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \ln \prod_\alpha (1 \pm \xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha})^{\pm 1} = \sum_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha \xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha}}{1 \pm \xi \vartheta^{\varepsilon_\alpha}} = E. \tag{II.254}$$

Calculînd integrala (II.248) și ținînd cont de rezultatul (II.250) se obține

$$\bar{N}_j = \frac{\xi \vartheta^{\varepsilon_j}}{1 \pm \xi \vartheta^{\varepsilon_j}}. \tag{II.255}$$

Prin argumente absolut identice cu cele folosite în cazul particulelor localizate obținem că

$$Q = e^{-\frac{1}{kT}}. \tag{II.256}$$

Luînd în considerare degenerări ale stărilor proprii vom putea folosi funcția generatoare

$$f(x, z) = \prod_\alpha 1 \pm x z^{\varepsilon_\alpha})^{\pm g_\alpha} \tag{II.257}$$

și avînd în vedere și expresia (II.256) obținem

$$\bar{N}_j = \frac{g_j}{\frac{1}{\xi} e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}} \pm 1}. \tag{II.258}$$

Să observăm că parametrul x a fost introdus pentru a se ține cont în mod automat de constrîngerea (II.243).

Constanta ξ ce intervine în expresia (II.258) are un caracter macroscopic, fenomenologic. Pentru a-i găsi semnificația putem proceda în două moduri. Fie construim cu ajutorul valorilor medii date de această formulă

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

funcțiile caracteristice termodinamice (de exemplu energia liberă) și apoi comparînd diferențiala acestor funcții cu expresia diferențialei date în funcție de parametrii termodinamici facem identificările corespunzătoare (un procedeu mai ocolit dar mai corect), fie procedăm semicalitativ, așa cum vom face mai jos.

Într-adevăr, fie același gaz A așezat în două incinte la început independente. Distribuția particulelor pe stări va fi dată de expresiile

$$\bar{N}_j^{(A_1)} = \frac{g_i}{\frac{1}{\xi_{A_1}} e^{\frac{\varepsilon_j}{kT_{A_1}}} \pm 1} \tag{II.259}$$

și

$$\bar{N}_j^{(A_2)} = \frac{g_j}{\frac{1}{\xi_{A_2}} e^{\frac{\varepsilon_j}{kT_{A_2}}} \pm 1} \tag{II.260}$$

unde am notat prin A_1 gazul A din incinta *1* și prin A_2 gazul A din incinta *2*. Punînd cele două incinte în contact termic și în situația de a putea permite transfer de particule, dacă în urma contactului numerele de ocupare în cele două incinte nu se schimbă, înseamnă că

$$\bar{N}_j(A_1) = \bar{N}_j(A_2). \tag{II.261}$$

Dar noi știm că la echilibru temperaturile în cele două incinte sînt egale, prin urmare, deducem că la echilibru trebuie să avem

$$\xi_{A_1} = \xi_{A_2}. \tag{II.262}$$

Din termodinamică știm că ξ trebuie să joace rol de „potențial chimic empiric izoterm". Pentru a-i pătrunde mai bine semnificația să observăm că dacă am realiza experiența la temperaturi diferite ar trebui să obținem același rezultat. Acest lucru se realizează ușor dacă exprimăm parametrul ξ în funcție de μ prin relația

$$\xi = e^{\frac{\mu}{kT}}. \tag{II 263}$$

Observăm că ξ este tocmai fugacitatea. Avem, prin urmare

$$\bar{N}_j = \frac{g_j}{e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{kT}} \pm 1}. \tag{II.264}$$

III.

STATISTICA LUI BOLTZMANN APLICATĂ LA GAZE PERFECTE

III. 1. OBSERVAȚII GENERALE

În capitolele precedente am stabilit legile de distribuție statistică a unui ansamblul virtual corespunzător unui sistem termodinamic așezat într-o incintă adiabatică perfectă sau a unui sistem termodinamic în echilibru cu un termostat. Am văzut cu acest prilej că pentru sistemele macroscopice obișnuite fluctuațiile de energie — în cazul distribuției canonice — și de număr de particule și energie — în cazul distribuției macrocanonice — sînt atît de mici față de valorile energiei și numărului de particule la echilibru, încît într-o excelentă aproximație se poate considera că cele trei distribuții (microcanonică, canonică și macrocanonică) sînt echivalente. Am mai văzut că pentru un gaz în condiții normale, în ipoteza $\overline{N}_i \ll g_i$, se poate aplica întotdeauna statistica Boltzmann.

Am stabilit în paragraful precedent numărul mediu de ocupare a stării cuantice i

$$\overline{N}_i = g_i e^{\frac{-\lambda-\beta\varepsilon_i}{k}}. \tag{III.1}$$

Vom putea găsi cu ușurință semnificația (evident macroscopică) a parametrilor multiplicativi λ și β ținînd cont de condițiile (II.179) și (II.178). Într-adevăr, din (II.179) obținem

$$\sum \overline{N}_i = N = e^{-\frac{\lambda}{k}} \sum g_i e^{-\frac{\beta\varepsilon_i}{k}} \tag{III.2}$$

de unde

$$e^{-\frac{\lambda}{k}} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\frac{\beta\varepsilon_i}{k}}}. \tag{III.3}$$

Putem deci scrie din noua formula (III.2)

$$\bar{N}_j = \frac{N g_j e^{-\frac{\beta\varepsilon_j}{k}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\beta\varepsilon_i}{k}}}. \tag{III.4}$$

Expresia (III.4) poate fi interpretată și într-un alt mod. Împărțind în ambele părți ale expresiei prin N, observăm că termenul $\bar{N}_i/N$ poate fi interpretat ca probabilitatea ca o moleculă să ocupe starea energetică i. Notînd aceasta prin ρ_j obținem

$$\rho_j = \frac{g_j e^{-\frac{\beta\varepsilon_j}{k}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\beta\varepsilon_i}{k}}}. \tag{III.5}$$

Pentru a înțelege și mai bine semnificația mărimilor prezente, vom presupune că gazul se comportă ca un gaz perfect din statistica clasică așezat într-o incintă cu volumul V. Vom avea

$$N = e^{-\frac{\lambda}{k}} \sum_i g_i e^{-\frac{\beta\varepsilon_\alpha}{k}} \xrightarrow[\text{clasic}]{} e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V \mathrm{d}\vec{q} \int \mathrm{d}\vec{p}\, e^{-\frac{\beta \vec{p}^2}{k \cdot 2m}} =$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \,\mathrm{d}p\, e^{-\frac{\beta}{k}\frac{p2}{2m}} =$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{V \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \,\mathrm{d}x\; e^{-x^2} =$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{V\pi}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{3/2} \sqrt{\pi}. \tag{III.6}$$

De aici

$$e^{-\frac{\lambda}{k}} = \frac{(2\pi\hbar)^3 N}{V\left(\frac{2\pi mk}{\beta}\right)^{3/2}}. \tag{III.7}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind relația de legătură $\sum \to \frac{1}{h^3} \int d\vec{p} \int d\vec{q}$ și ținînd cont că în fizica clasică $g_\alpha = 1$

$$E = U = \sum e^{-\frac{\lambda}{k}} \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k}} \xrightarrow{clasic} e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \cdot$$

$$\int_V d\vec{q} \int d\vec{p} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{\beta}{k}\frac{p^2}{2m}} = e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp\, 4\pi p^2 \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{\beta}{k}\frac{p^2}{2m}}$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{4\pi V}{2m(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{5/2} \int_0^\infty x^4 dx\, e^{-x^2} =$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{4\pi V}{4m(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{5/2} \int_{+\infty}^{-\infty} x^2\, dx\, e^{-x^2} =$$

$$= e^{-\frac{\lambda}{k}} \frac{\pi V}{m(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{5/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} NkT \cdot \qquad \text{(III.8)}$$

Folosind acum expresia (III.7) pentru $e^{-\frac{\lambda}{k}}$, obținem

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{h^3 N}{V\left(\frac{2\pi mk}{\beta}\right)^{3/2}} \cdot \frac{3V}{4mh^3} \pi^{3/2} \left(\frac{2mk}{\beta}\right)^{5/2} = \frac{3nk}{2\beta} \cdot \qquad \text{(III.9)}$$

Deoarece coeficientul β este constant, independent de natura obiectelor pentru care elaborăm statistica, rezultă că avem

$$\beta = \frac{1}{T} \qquad \text{(III.10)}$$

și formulele de mai sus devin

$$\bar{N}_j = \frac{N g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_i g_j e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \qquad \text{(III.11)}$$

$$\rho_j = \frac{g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_i g_j e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \qquad \text{(III.11')}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$N = \left(\frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^3}\right)^{3/2} V e^{-\frac{\lambda}{k}}.$$

Adesea mărimea

$$\left(\frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2} = \lambda_{termic} \tag{III.12}$$

se numește lungime de undă termică, deoarece este de ordinul de mărime al lungimii de undă de Broglie a unei particule de masă m și de energie kT. Într-adevăr, se știe că lungimea de undă de Broglie este

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \left(\frac{(2\pi\hbar)^2}{2m\varepsilon}\right)^{1/2}. \tag{III.13}$$

Pentru a dobîndi o înțelegerea mai profundă a rezultatelor de mai sus să notăm ca în capitolul precedent prin f funcția de partiție

$$f = \sum_{\alpha} g_\alpha e^{-\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} \quad \text{și} \quad \Phi = f^N. \tag{III.14}$$

Să calculăm acum energia internă a gazului. Aceasta va fi

$$\bar{E} = U = N \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Să notăm, pentru simplitatea calculelor, $\frac{1}{kT} = \beta$. Observăm că avem

$$U = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \beta} = -\frac{N}{f}\frac{\partial f}{\partial \beta} = +kT^2 \frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial (k \ln \Phi)}{\partial T}. \tag{III.15}$$

Dacă ne reamintim formula lui Gibbs din termodinamică $\left(U = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right.$, unde F este energia liberă$\left.\right)$ se obține că

$$\frac{F}{T} = -k \ln \Phi + \text{mărime independentă de } T.$$

Să notăm această mărime prin B. Vom avea

$$F = -kT \ln \Phi + BT = -kNT \ln f + BT. \tag{III.16}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a afla constanta B să procedăm ca în cazul determinării constantei β. Vom observa, deci că la trecerea la limita clasică, va trebui ca B să rămînă nemodificat. Noi am calculat expresia energiei libere în fizica clasică pentru un gaz perfect format din N molecule identice. Am obținut

$$F = -kT \ln \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int e^{-\frac{H(qp)}{kT}} d\Gamma = -kT \ln \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{q} \int e^{\frac{-p^2}{2mkT}} d\vec{p}. \tag{III.17}$$

Calculînd funcția cu ajutorul expresiei (III.16) și folosind faptul că la trecerea cuantic → clasic dispare degenerarea și avem

$$\sum \to \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{q}\, d\vec{p}$$

obținem

$$F = -NkT \ln \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V d\vec{q} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\vec{q} \right) + BT. \tag{III.16'}$$

Comparînd (III.17) cu (III.16') și utilizînd formula lui Stirling în (III.17) obținem

$$B = N(\ln N - 1).$$

Avem, prin urmare, relația de maximă utilitate

$$F = -NkT (\ln f - \ln N + 1). \tag{III.18}$$

Avînd acum expresia energiei libere F, putem realiza încă un pas însemnat înainte. Știm că potențialul chimic μ se exprimă în funcție de energie liberă prin relația $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$. În cazul de față avem

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \ln f + kT \ln N = kT \ln \frac{N}{f}. \tag{III.19}$$

Reamintind că fugacitatea era definită ca $\xi = e^{\frac{\mu}{kT}}$ obținem în cazul de față

$$\xi = \frac{N}{f} = \frac{N}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{III.20}$$

și expresia (III.4') poate fi transcrisă și sub forma

$$\bar{N}_i = \xi g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = g_i e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}. \tag{III.21}$$

Reamintind că în (II.195) avem

$$\bar{N}_i = g_i e^{-\frac{\lambda}{k} - \frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

rezultă că $e^{-\frac{\lambda}{k}} = \xi$ și, prin urmare, în cazul statisticilor Fermi-Dirac și Bose-Einstein, vom transcrie numerele de ocupare (II.193), (II.194) sub forma

$$\bar{N}_j = \frac{g_j}{\frac{1}{\xi} e^{-\varepsilon_j/kT} + 1} = \frac{g_j}{e^{\frac{-\mu+\varepsilon_j}{kT}} + 1} \qquad \text{(fermioni)}$$

și

$$\bar{N}_j = \frac{g_j}{\frac{1}{\xi} e^{\frac{\varepsilon_j}{kT}} - 1} = \frac{g_j}{e^{\frac{-\mu-\varepsilon_j}{kT}} - 1} \qquad \text{(bosoni)}$$

III.2. GAZUL PERFECT

A) Separarea gradelor de libertate. Formula barometrică

Este evident că avînd la îndemînă ecuațiile (III.18) (III.14) și (III.21), problema aflării proprietăților macroscopice ale unui gaz perfect se reduce la studiul proprietăților dinamice ale moleculelor individuale. Astfel, dacă energiile proprii se pot descompune în sume de termeni independenți, sau altfel spus, dacă anumite grade de libertate se pot separa, se poate vorbi de o separare a tuturor proprietăților termodinamice pe grade de libertate. Pentru a preciza ideile, să presupunem că avem un gaz perfect pentru care energia unei molecule se poate scrie ca o sumă a unei energii de translație a moleculei ca întreg și a unei energii interne a moleculei; vom avea deci

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{translație} + \varepsilon_{intern}. \qquad \text{(III.22)}$$

Vom avea evident

$$f = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_{tr}+\varepsilon_{int}}{kT}}. \qquad \text{(III.23)}$$

Să observăm acum că de fapt suma (III.23) se poate scrie simbolic

$$f = f_{tr} \cdot f_{int} \qquad \text{(III.24)}$$

deoarece fiecare termen $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ este rezultatul suprapunerii și însumării pe gradele de libertate interne și de translație pentru toate combinațiile posi-

BCUJAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

bile pentru care $\varepsilon_{tr} + \varepsilon_{int} = \varepsilon_i$. Vom avea deci, în conformitate cu formula (III.18)

$$F = -NkT(\ln f_{tr} + \ln f_{int} - \ln N + 1). \tag{III.25}$$

Această observație ne va permite să simplificăm considerabil calculul proprietăților termodinamice.

Ca prim pas în calculele noastre concrete să studiem comportarea cvasiclasică a unui gaz perfect într-un cîmp de forță (de exemplu, cîmpul gravitațional). Vom folosi în acest scop formulele lui Boltzmann (III.21). Vom avea pentru numărul mediu de molecule în starea i

$$\bar{N} = g_i e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}.$$

Vom presupune că gradele de libertate interne sînt neglijate (molecula va fi deci un punct material). Aceasta înseamnă că ε_i se va referi numai la mișcarea de translație. Vom presupune că volumul în care se află gazul este suficient de mare (vom vedea în paragraful următor de ce această presupunere este esențială) pentru ca translația să poată fi considerată clasic. Utilizînd schema de trecere cuantic → clasic vom putea scrie că numărul de molecule care se află probabil în volumul $dq\,dp$ este

$$dN = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot \frac{1}{(2\pi h)^3} e^{-\left(\frac{p^2}{2mkT} + \frac{U(x,y,z)}{kT}\right)} dp_x\,dp_y\,dp_z\,dx\,dy\,dz \tag{III.26}$$

unde $U(x, y, z)$ este energia potențială a moleculelor de gaz în cîmpul considerat. Dacă vom presupune că nu ne interesează distribuția în spațiu a moleculelor, ci numai distribuția după viteze, vom regăsi, așa cum este de așteptat, distribuția maxwelliană

$$dN_{\vec{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

Dacă dorim însă să obținem distribuția moleculelor în spațiu indiferent de viteze vom găsi

$$dN_{\vec{r}} = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx\,dy\,dz \tag{III.27}$$

sau pentru numărul de molecule în unitatea de volum

$$N(\vec{r}) = N_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} \tag{III.28}$$

unde N_0 este densitatea de molecule în punctele în care $U(x, y, z) = 0$. Această formulă este cunoscută sub denumirea de lege barometrică a lui Boltzmann. Într-adevăr, în cîmpul gravitațional terestru, unde $U = mgz$,

m fiind masa moleculei, g accelerația gravitației și z înălțimea față de suprafața Pământului (de fapt nivelul zero, adică nivelul mării), formula

$$N(z) = N_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \tag{III.29}$$

conduce la rezultate în bună concordanță cu experiența. Dacă, însă ne îndepărtăm de suprafața Pământului expresia energiei potențiale trebuie corectată pentru a fi pusă în concordanță cu legea atracției universale. Ar trebui, deci să avem $U \sim \frac{1}{r}$ și se observă că pentru $r \to \infty$, $N(r)$ nu tinde spre zero ci spre o valoare finită. Acest rezultat ne conduce la concluzia că fie atmosfera se împrăștie încontinuu în spațiu, fie că la înălțimi mari, datorită ionizării tuturor moleculelor ce ajung în ionosferă, există alte fenomene care fac ca legea barometrică să nu mai fie valabilă.

Un alt exemplu demn de menționat în care se poate utiliza formula lui Boltzmann este acela al determinării momentului magnetic (electric) mediu paralel cu o axă de-a lungul căreia acționează asupra unui gaz paramagnetic (paraelectric) un cîmp exterior magnetic (electric) uniform și constant în timp. Problema a fost rezolvată pentru momentul magnetic de către Langevin, iar pentru momentul electric de către Debye. Vom studia numai cazul momentului magnetic, cel al momentului electric obținîndu-se printr-o simplă transcriere. Energia magnetică a unei molecule cu moment magnetic permanent $\vec{\mu}_0$, într-un cîmp magnetic $\vec{H}$ este $\varepsilon = -\vec{\mu}_0 \vec{H} = -\mu_0 H \cos\theta$, unde unghiul θ este format între direcția dipolului și direcția cîmpului $\vec{H}$. Componenta pe direcția $\vec{H}$ a momentului magnetic al unei molecule este

$$\mu_H = \mu_0 \cos\theta. \tag{III.30}$$

În general diversele molecule sînt distribuite haotic și, ca atare, valoarea medie a componentei de-a lungul direcției $\vec{H}$ va fi

$$\mu_H = \frac{\sum \mu_0 \cos\theta \, e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}}}{\sum e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}}} \xrightarrow{\text{clasic}} \frac{\int \mu_0 H \cos e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}} \, d\Omega}{\int e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}} \, d\Omega} \tag{III.31}$$

unde $d\Omega$ este elementul de unghi solid cu axa polară de-a lungul lui $\vec{H}$

$$\mu_H = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \mu_0 \cos\theta \sin\theta \, e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}} \, d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, e^{\frac{\mu_0 H \cos\theta}{kT}} \, d\theta}. \tag{III.31'}$$

Calculul integralelor se face ușor. Integrala referitoare la φ fiind aceeași și la numărător și la numitor se simplifică deoarece integrandul nu depinde de φ.

Avem apoi

$$\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, e^{\frac{\mu_0 H\cos\vartheta}{kT}}\, d\vartheta = -\int_{\frac{\mu_0 H}{kT}}^{-\frac{\mu_0 H}{kT}} \frac{kT}{\mu_0 H}\, e^x\, dx = \left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\mu_0 H}{kT}\right)\frac{kT}{\mu_0 H}. \qquad \text{(III.32)}$$

Calculînd similar integrala de la numărător se obține

$$\int_0^{\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta\, e^{\frac{\mu_0 H\cos\vartheta}{kT}}\, d\vartheta = -\frac{k^2T^2}{\mu_0^2H^2}\int_{\frac{\mu_0 H}{kT}}^{-\frac{\mu_0 H}{kT}} x\, e^x\, dx =$$

$$= \frac{2kT}{\mu_0 H}\,\mathrm{ch}\,\frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{2k^2T^2}{\mu_0^2H^2}\,\mathrm{sh}\,\frac{\mu_0 H}{kT}. \qquad \text{(III.33)}$$

De aici obținem pentru valoarea medie a proiecției momentului

$$\mu_H = \mu_0\left[\coth\frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H}\right] = \mu_0 L\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \qquad \text{(III.34)}$$

unde $L(x)$ este așa numita funcție a lui Langevin

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \qquad \text{(III.35)}$$

Reprezentînd grafic această funcție obținem $\left(\text{nu uităm, } x = \frac{\mu_0 H}{kT}\right)$ alura din fig.III.1.

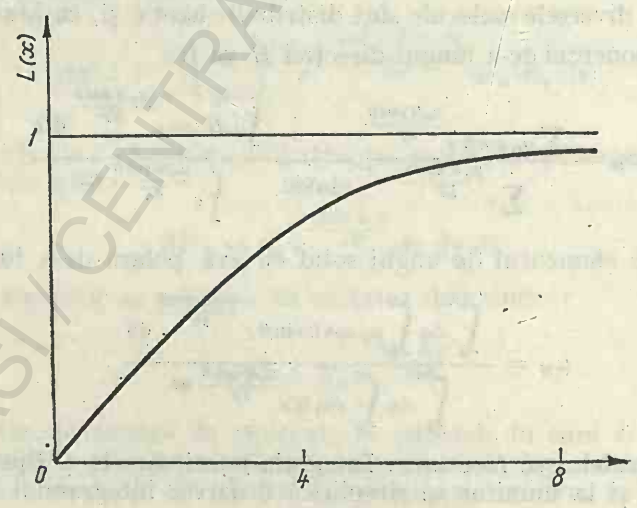


Fig. III.1

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă că atunci cînd x tinde spre ∞ (adică $T \to 0$) funcția $L(x)$ tinde spre valoarea de saturație 1, și deci $\mu_H = \mu_0$.

Prin urmare, odată cu scăderea temperaturii din ce în ce mai mulți dipoli sînt orientați aproape paralel cu $\vec{H}$. Vedem că împrăștierea orientării se datorește agitației termice. Odată cu descreșterea acestuia — prin coborîrea temperaturii — dipolii se orientează de preferință de-a lungul cîmpului.

La temperaturi obișnuite și la cîmpuri magnetice nu prea mari termenul $\frac{\mu_0 H}{kT}$ este foarte mic și dezvoltînd funcția lui Langevin după puteri crescătoare ale lui x se obține

$$L(x) \underset{x \text{ mic}}{\longrightarrow} \frac{x}{3} \tag{III.36}$$

prin urmare componenta de-a lungul cîmpului a momentului dipolar devine

$$\mu_H \approx \frac{\mu_0^2 H}{3k} \frac{1}{T}. \tag{III.37}$$

Susceptibilitatea gazului, definită ca

$$\chi = \frac{N_0 \mu_H}{H}$$

este în acest caz

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{3k} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}. \tag{III.38}$$

Această lege descoperită empiric în paramagnetismul gazelor este cunoscută ca lege a lui Curie, iar constanta C se numește constanta lui Curie. Ea ne arată că, în condițiile menționate mai sus, gazele au o susceptibilitate proporțională cu $\frac{1}{T}$. Datele experimentale pentru gazele paramagnetice la temperatura obișnuită concordă destul de bine cu formula lui Langevin. Odată cu apariția unor efecte cuantice legate de momentul magnetic de spin, formula lui Langevin încetează a mai fi corectă. Astfel, de exemplu, dacă momentul magnetic nu poate fi orientat decît fie paralel, fie antiparalel cu cîmpul $\vec{H}$, avem (observînd că în sumele de la numărător și numitor în (III. 31) ne rămîn numai doi termeni)

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0 e^{\frac{\mu_0 H}{kT}} - \mu_0 e^{\frac{\mu_0 H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_0 H}{kT}} + e^{\frac{\mu_0 H}{kT}}} = \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 H}{kT} \tag{III.39}$$

și se constată că în cazul substanțelor feromagnetice această formulă este mai apropiată de datele experimentale decît formula lui Langevin. Aceasta deoarece feromagnetismul este în esență legat de momentul magnetic al spinului.

Cele spuse mai sus despre susceptibilitatea magnetică a paramagneticilor se pot prelua ad-literam pentru a caracteriza teoretic susceptibilitatea electrică a gazelor paraelectrice. Formulele, identice ca structură, cu cele ale lui Langevin, poartă în electricitate numele de formule ale lui Debye.

Tot în acest cadru, să calculăm unele mărimi macroscopice utile în teoria cinetică a gazelor. Astfel, este interesant să calculăm numărul de molecule care lovesc, în unitatea de timp unitatea de arie a peretului vasului în care se află. Vom găsi expresia cunoscută sub denumirea de ecuația lui Clapeyron. Fie axa z, orientată perpendicular pe elementul de suprafață, pentru care vrem să efectuăm calculele și fie $dxdy$ aria acestuia. Este clar că în unitatea de timp, peretele este ciocnit numai de acele molecule care au coordonata z mai mică (sau egală) decît componenta vitezei pe axa respectivă și care sînt îndreptate spre perete. Prin urmare numărul de molecule care ciocnesc în unitatea de timp unitatea de arie a peretelui se obține înmulțind pe dN_v din distribuția maxwelliană cu v_z și integrînd pe v_x și v_y de la $-\infty$ la $+\infty$ și pe v_z de la 0 la $+\infty$ (căci moleculele cu v negativ pleacă dinspre perete). Avem deci

$$\nu = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v_z\, e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_z \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\, dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}\, dv_y. \quad \text{(III.40)}$$

Efectuînd calculele, obținem imediat

$$\nu = \frac{N}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

sau ținînd cont de faptul că presiunea unui gaz perfect este dată de relația $P = \frac{N}{V}kT$, obținem ecuația lui Clapeyron

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad \text{(III.41)}$$

III. 3. GAZUL PERFECT

B) Studiul cuantic al mișcării de translație

Molecule monoatomice

Pînă acum de cîte ori a fost vorba despre mișcarea de translație am afirmat că aceasta este cvasiclasică, și am trecut în toate cazurile de la cuantic la clasic sau altfel spus, de la însumare la integrare. Vom arăta mai jos cum și cînd se poate face o asemenea trecere. Să presupunem că avem o incintă paralelipipedică impenetrabilă în care avem în interior un gaz perfect ale cărui grade de libertate interne nu ne interesează în cele ce urmează.

Energia de translație a unei molecule de masă m este cuantificată și ia valorile

$$\varepsilon_{lnp} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{l^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}+\frac{p^2}{c^2}\right);\ (l,\ n,\ p,\ = 1,2,\ldots). \tag{III.42}$$

Acest rezultat se poate obține simplu rezolvînd ecuația stărilor proprii a lui Schrödinger pentru condiții la perete periodice

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon\,\psi = 0 \tag{III.43}$$

cu condiția ca $\psi\ (x + la,\ x + nb,\ z + pc) = \psi\ (x,\ y,\ z)$, iar l, n, p fiind numere întregi pozitive. Observăm că în afara cazului în care două sau mai multe laturi ar fi egale, nivelele energetice sînt nedegenerate. Prin urmare, avem

$$f = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{l^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}+\frac{p^2}{c^2}\right)} =$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 l^2}{2mkTa^2}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n^2}{2mkTb^2}} \sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2 p^2}{2mkTa^2}}. \tag{III.44}$$

Observăm că „pașii" sumei sînt determinați de mărimi de forma

$$\frac{h^2}{2mkTa^2}. \tag{III.45}$$

Să calculăm aceste mărimi pentru un exemplu uzual — acela al hidrogenului. Vom obține

$$\frac{h^2}{2mkTa^2} = 2{,}36 \times 10^{-14}/a^2T. \tag{III.46}$$

Deci, luînd $T = 10^{-3}$ și $a = 10^{-3}$ cm, obținem

$$\frac{h^2}{2m\,k\,Ta^2} = 2{,}36 \times 10^{-5}.$$

Să observăm deci că chiar în cazul moleculei celei mai dezavantajoase — atomul de hidrogen, la temperaturi extrem de coborîte și pentru un vas extrem de mic, separarea nivelelor este neînsemnată și, prin urmare, nivelele fiind foarte apropiate, aproximația clasică este excelentă. Nu la fel stau lucrurile, de exemplu, pentru un gaz perfect electronic. Putem deci scrie

$$f(T) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{l^2}{a^2}\right)}\,\mathrm{d}l \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{mkT}\left(\frac{n^2}{b^2}\right)}\,\mathrm{d}n \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{p^2}{c^2}\right)}\,\mathrm{d}p = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}. \tag{III.47}$$

8–c. 297

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Menționăm că am fi obținut un rezultat identic cu cel de mai sus dacă am fi urmat drumul pur clasic

$$f(T) = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \to \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V d\vec{q} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad \text{(III.48)}$$

unde $d\vec{q} = dx\, dy\, dz$. Este interesant de arătat aici că fugacitatea $\xi = e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{N}{f(T)}$ este extrem de mică. Într-adevăr, avem

$$\xi = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \qquad \text{(III.49)}$$

Astfel luînd din nou cazul cel mai dezavantajos, se obține

$$\xi = \frac{N}{V} \frac{1}{T^{3/2}} = 27 \times 10^{-21} \frac{N}{VT^{3/2}}. \qquad \text{(III.50)}$$

Considerînd gazul la presiune atmosferică avem

$$7{,}24 \cdot 10^{-1} \frac{1}{T^{3/2}} = 0{,}724 \frac{1}{T^{3/2}}. \qquad \text{(III.51)}$$

Se observă că la temperaturi la care mai putem presupune că hidrogenul se comportă ca un gaz perfect $T \approx 64\,°\text{K}$, $T^{3/2} = 500$ deci

$$\xi = 0{,}0015.$$

O interpretare la fel de interesantă a relațiilor (III.7) (III.12) și (III.49) este următoarea : se vede din (III.7) și (III.49) că $e^{-\frac{\lambda}{k}} = \xi = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2mkT}\right)^{3/2}$. Dar din (III.12) rezultă că avem

$$\xi = \frac{N}{V} \lambda_{termic}^3. \qquad \text{(III.49')}$$

Notînd prin $v = \frac{N}{V}$ volumul mediu accesibil unei molecule, avem

$$\xi = \frac{\lambda_{termic}^3}{v}.$$

Considerînd că volumul mediu accesibil unei molecule este un cub de latură L, rezultă că micimea lui ξ este echivalentă cu faptul că

$$\lambda_{termic} < L.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să calculăm acum energia liberă presupunînd că avem de-a face cu un gaz monoatomic. pentru care singurul grad de libertate care în condiții obișnuite se manifestă termodinamic este cel de translație. Avem din (III)

$$F_{\text{translație}} = -kTN\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V - \ln N + 1\right]. \qquad \text{(III.52)}$$

Avem de aici

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = kT\left[\frac{5}{2} - \ln\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2mkT}\right)^{3/2}\right]. \qquad \text{(III.53)}$$

Formula de mai sus este cunoscută ca ecuația lui Sackur-Tetrode. Calculînd presiunea obținem

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}, \qquad \text{(III.54)}$$

ceea ce, așa cum ne așteptam, coincide cu legea fenomenologică a gazelor perfecte. Am notat mai sus R constanta gazelor perfecte, $R = N_a k$, unde N_a este numărul lui Avogadro; n este numărul de moli de substanță. Calculînd coeficientul de dilatare al gazului la volum constant se obține

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\frac{Nk}{V}}{\frac{NkT}{V}} = \frac{1}{T} \qquad \text{(III.55)}$$

iar coeficientul de dilatare la presiune constantă este

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \qquad \text{(III.56)}$$

rezultînd, de asemenea, egalitatea celor doi coeficienți $\alpha = \beta$.

Să calculăm acum energia internă a gazului perfect monoatomic. Aceasta este

$$U = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T} = \frac{3}{2}kTN. \qquad \text{(III.57)}$$

Se observă că energia internă este o funcție liniară de temperatură. Capacitatea calorică la volum constant este, așa cum știm

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}kN. \qquad \text{(III.58)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru un mol de substanță, aceasta este

$$(C_v)_{molar} = \frac{3}{2} R. \tag{III.58'}$$

Aceasta concordă cu datele experimentale pentru gazele perfecte monoatomice. În realitate, însă, nu se măsoară direct această mărime ci raportul $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, unde C_p este capacitatea calorică la presiune constantă. După cum se știe, aceasta este definită ca:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{III.59}$$

unde H este entalpia sistemului, care pentru un fluid are expresia

$$H = U + pV. \tag{III.60}$$

În cazul special al gazelor perfecte $pV = RT$ (pentru un mol) și astfel se obține

$$H = U + RT$$

sau derivînd în raport cu T

$$C_p = C_v + R, \tag{III.61}$$

relație cunoscută ca ecuația lui Robert-Meyer. De aici, pentru gazul perfect monoatomic, obținem

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}. \tag{III.62}$$

Acest rezultat, se verifică, în fond, cel mai adesea cu mijloacele experimentale.

Să observăm că în considerațiile noastre am neglijat gradele de libertate electronice. Atîta vreme cît lipsesc cîmpuri exterioare și nu sîntem la temperaturi prea mari acestea pot fi, într-adevăr, neglijate. Într-adevăr, în condiții obișnuite toți electronii din atom sînt pe nivelele lor fundamentale și, de aceea, notînd cu ε' energia acestui nivel vom avea

$$f = f_{tr} \cdot e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}. \tag{III.63}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici se vede că putem scrie

$$F = -NkT \ln f_{tr} \cdot e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} + Nk \ln N - Nk$$

și se observă că în expresia F apare un termen suplimentar față de expresia corespunzătoare gazului perfect. Avem deci

$$F = F_{tr} - NkT \ln e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} = F_{tr} + Nk\,\varepsilon'. \tag{III.64}$$

Se observă că singura mărime modificată de prezența mișcării electronice este potențialul chimic μ care are o componentă suplimentară $k\varepsilon'$ dacă nivelul fundamental este nedegenerat. Potențialul chimic al gazului se poate scrie

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -kT \ln \left(\frac{2mkT\pi}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N}. \tag{III.65}$$

Să mai observăm acum că, cu ajutorul energiei libere și a ecuației de stare a gazelor perfecte se poate scrie și entalpia liberă sau potențialul termodinamic al gazului monoatomic

$$G = F + pV = -kTN\left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V - \ln N\right]. \tag{III.66}$$

Să observăm însă că G nu este încă funcție caracteristică, deoarece nu se exprimă cu ajutorul variabilelor corespunzătoare p, T și N, Pentru a o obține ca funcție caracteristică trebuie să înlocuim V prin $\frac{NkT}{p}$ și obținem astfel

$$G = -NkT\left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{kT}{p}\right]. \tag{III.67}$$

În sfîrșit, diferențiind expresia (III.53) a entropiei la număr constant de particule, obținem

$$(dS)_N = +\frac{kN\,dV}{V} + \frac{3}{2} kN \frac{dT}{T}. \tag{III.68}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dar să observăm că pentru un mol de substanță această expresie poate fi scrisă

$$(\mathrm{d}S)_N = R\frac{\mathrm{d}V}{V} + C\frac{\mathrm{d}T}{T}; \qquad \text{(III.68')}$$

Să presupunem că avem de-a face cu un proces adiabatic reversibil. Avem $(\mathrm{d}S)_N = 0$ și integrînd ecuația (III.68) în aceste condiții obținem

$$T^{C_v}V^R = \text{constant} \qquad \text{(III.69')}$$

sau

$$TV^{\frac{R}{C_v}} = TV^{\gamma-1} = \text{constant}. \qquad \text{(III.69)}$$

Ținînd cont de ecuația de stare $pV = RT$, obținem legi echivalente cu (III. 69)

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{constant} \qquad \text{(III.70)}$$

și

$$pV^{\gamma} = \text{constant}. \qquad \text{(III.71)}$$

Legile (III.69), (III.70) și (III.71) echivalente între ele (pentru gazele perfecte) sînt cunoscute ca ecuațiile lui Poisson pentru adiabate.

Expresiile (III. 53) și (III. 58) pentru entropie și respectiv căldură specifică nu tind către zero atunci cînd T tinde spre zero, ceea ce s-ar părea că este în contradicție cu teorema lui Nernst. Să nu uităm însă că la temperaturi suficient de coborîte toate gazele se condensează, deoarece teorema lui Nernst presupune că la apropierea de zero absolut trebuie menținut volumul constant. Or la volum constant toate gazele condensează și ecuațiile de mai sus încetează să mai fie valabile. Să observăm, pe de altă parte, că la trecerea spre zero absolut aproximația clasică, utilizată mai sus își încetează valabilitatea, efectele cuantice devenind preponderente.

III.4. GAZE BIATOMICE CU ATOMI DIFERIȚI. ROTAȚIA MOLECULELOR

Ne vom apropia acum de studierea unor probleme mai realiste, mai apropiate de ceea ce se întîmplă de fapt în laborator. Vom studia, astfel, proprietățile termodinamice ale gazelor biatomice. Desigur, așa cum am lămurit lucrurile mai înainte, dacă interacțiunea moleculară nu este prea intensă, deci dacă gazul nu este prea dens, într-o bună aproximație problema comportării gazului se reduce la studiul proprietăților dinamice ale fiecărei molecule. În capitolul de față vom presupune că într-adevăr așa stau lucrurile.

Dar chiar și așa, rezolvarea exactă a ecuației stărilor proprii ale unei molecule biatomice, chiar în cazul cel mai simplu al unei molecule de hidrogen depășește cu mult posibilitățile actuale. De aceea a fost limpede că este nevoie să se găsească o cale de rezolvare aproximativă a acestei probleme. O sugestie demnă de luat în seamă este furnizată de materialul experimental spectroscopic. Acesta arată limpede că există organizate în molecula biatomică diferite tipuri de nivele energetice și separarea între acestea este foarte însemnată. Pornind de la aceste observații s-au elaborat mai multe modele cuantice aproximative ale moleculei biatomice. Cel mai sugestiv și care cuprinde în el toate trăsăturile caracteristice calitative ale comportării moleculelor biatomice a fost cel dat de Born-Oppenheimer, care arată că pentru o stare electronică de singlet nivelele energetice ale moleculei atomice se pot scrie ca suma a trei părți independente : energia electronică (incluzînd și energia coulombiană a nucleelor), energia de vibrație a nucleelor în moleculă și energia de rotație a moleculei. Notînd cu ε_n energia proprie electronică, ν frecvența fundamentală de vibrație, v numărul cuantic de vibrație, I momentul de inerție al moleculei și cu l numărul cuantic de rotație, avem

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) + (h^2/4\pi^2)l(l+1)/2I. \tag{III.72}$$

Funcția de partiție moleculară poate fi scrisă

$$f = f_{electr} \cdot f_{vibr} \cdot f_{rot} \cdot f_{transl} = f_{electr} f_v f_r f_{tr}. \tag{III.73}$$

Trebuie să observăm că mișcarea de translație a moleculei în totalitatea sa nu se deosebește de mișcarea de translație a unei molecule monoatomice și deci vom avea

$$f_{transl} = \left(\frac{(2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2}\right)^{3/2} V. \tag{III.74}$$

Să considerăm acum că ne ocupăm de molecule cu atomi diferiți și că vrem să trecem la un ordin de mărime al efectelor cuantice imediat superior translației. Se constată că corespunde rotației moleculare. La temperatura camerei, pentru marea majoritate a gazelor biatomice rotația este cvasiclasică și deci, într-o bună aproximație, rezultatele obținute anterior pentru rotatorul plan sînt valabile. Totuși tratarea cuantică este utilă, deoarece ea scoate în relief unele proprietăți care sînt demne de remarcat. Astfel, mișcarea de rotație este degenerată, fiecare nivel K fiind de $(2l+1)$ ori degenerat. Vom avea deci

$$f_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 kTI}}. \tag{III.75}$$

Se observă că întreaga discuție ulterioară este dictată de termenul

$$\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 kI}. \tag{III.76}$$

Dacă acest termen este mic în comparație cu temperatura, atunci separarea nivelelor de rotație este foarte mică și suma de mai sus poate fi aproximată prin integrala

$$f_{rot} = \int_0^\infty (2l+1)\, e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}}\, dl. \tag{III.77}$$

Pentru a ne da seama de condițiile în care este valabilă această aproximație să observăm că Θ_{rot} este 85,4° pentru H_2, 43° pentru D_2, 2,9° pentru N_2, 2,1° pentru O_2, 15,2° pentru HCl etc. Vedem deci că, lăsînd la o parte izotopii hidrogenului, aproximația $\Theta_{rot} \ll T$ atunci cînd gazul se află la temperatura camerei ($T \sim 300°$) este foarte bună.

Să observăm că integrala se face ușor, deoarece factorul datorită degenerării ne ajută să o integrăm direct. Avem

$$f_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{8\pi^2 kIT}{\hbar^2}; \tag{III.78}$$

De aici putem deduce ușor contribuția rotației la energie liberă moleculară

$$F_{rot} = -NkT \ln \frac{8\pi^2 kIT}{\hbar^2} = NkT \ln \frac{2kIT}{\hbar^2}. \tag{III.79}$$

De aici se calculează ușor

$$U_{rot} = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{F_{rot}}{T}\right)}{\partial T} = NkT. \tag{III.80}$$

Observăm că, într-adevăr, mișcarea de rotație la temperaturi mari în comparație cu Θ_{rot} este în concordanță cu fizica clasică satisfăcînd legea echipartiției energiei. Într-adevăr, în expresia energiei de rotație (clasică) există doi termeni pătratici în impulsul generalizat și, prin urmare, energia medie corespunzătoare fiecărui termen fiind $\frac{1}{2}kT$, energia medie a tuturor rotatorilor este $N \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\, kT\right) = NkT$. Contribuția rotației la căldura specifică va fi pentru un mol

$$c_{rot} = \frac{\partial U}{\partial T} = N_a k = R \tag{III.81}$$

astfel că dacă un gaz biatomic este la o temperatură la care singurele grade de libertate ce contribuie la energia totală sînt translația și rotația, avem

$$C_v = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R\,;\; C_p = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R. \tag{III.82}$$

Contribuția rotației la potențialul chimic este

$$\mu_{rot} = \frac{\partial F_{rot}}{\partial N} = -kT \ln \frac{8\pi^2 kTI}{h^2} = -kT \ln \frac{2kTI}{\hbar^2} \tag{III.83}$$

astfel încît potențialul chimic total este

$$\mu = \mu_{tr} + \mu_{rot} = -kT \ln \left[\frac{8\pi^2 kIT}{h^2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]. \tag{III.83'}$$

La temperaturi foarte joase $T \ll \Theta_{rot}$, se poate considera că singurele nivele efectiv accesibile mișcării de rotație sînt nivelul fundamental ($l = a$) și primul nivel excitat ($l = 1$), avem deci

$$f_{rot} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}. \tag{III.84}$$

Energia liberă în acest caz va fi

$$F_{rot} = -NkT \ln(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}) \approx -3NkT\, e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}. \tag{III.85}$$

Energia de rotație va fi în acest caz

$$U_{rot} = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{F_{rot}}{T} \right)}{\partial T} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}} \tag{III.86}$$

iar căldura specifică de rotație va fi

$$C_{rot} = 3Nk \left(\frac{\hbar^2}{IkT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}}. \tag{III.87}$$

Se vede că atunci cînd temperatura tinde spre zero căldura specifică de rotație tinde spre zero. Se spune, sugestiv, că gradele de libertate de rotație „îngheață" atunci cînd ne apropiem de zero absolut. În general însă funcția f_{rot} trebuie calculată numeric. Există și unele expresii aproximative, de genul celor calculate de Mulholland ($\Theta_{rot} < T$)

$$f_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_{rot}}{T} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_{rot}^2}{T^2} + \dots \right] \tag{III.88}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dăm mai jos graficul calculat al căldurii specifice de rotație în funcție de temperatură.

Este interesant de calculat entropia, din motive ce vor fi clare imediat

$$S_{rot} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3N\hbar^2}{IkT} e^{-\frac{\hbar^2}{IkT}} \left(1 + \frac{IkT}{\hbar^2}\right). \qquad \text{(III.89)}$$

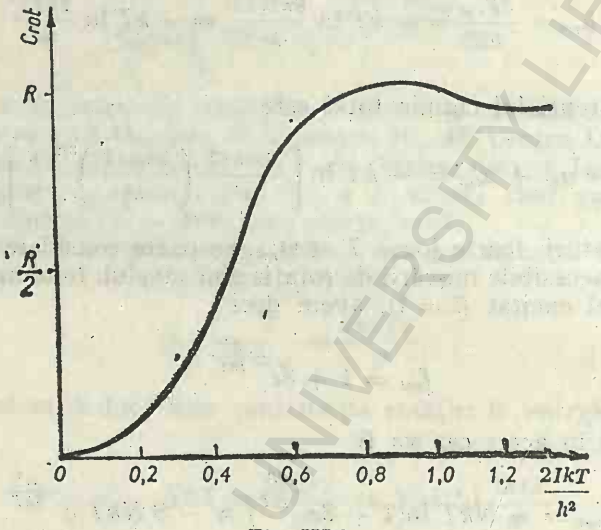


Fig. III.2

Se observăm că și entropia de rotație tinde la zero atunci cînd temperatura tinde spre zero. Prin urmare, nu există nici un pericol ca, datorită rotației, teorema lui Nernst să fie încălcată, deoarece atît căldura specifică cît și entropia tind spre zero cînd T tinde către zero.

III.5. MOLECULE BIATOMICE CU ATOMI IDENTICI. ROTAȚIA MOLECULELOR

Așa cum este de așteptat, dacă atomii componenți ai moleculei sînt identici, studiul rotației se complică din cauză că numărarea stărilor moleculei se face altfel. De aici rezultă, evident, că vor fi afectate toate funcțiile termodinamice.

Chiar la temperaturi mari, acolo unde tratarea clasică este posibilă, este limpede că două stări rezultate una din alta prin rotirea moleculei cu 180° într-un plan sînt identice deoarece nu pot fi distinse una de alta. Aceasta înseamnă că funcția de partiție trebuie împărțită la doi, ceea ce duce la o modificare a componentei de rotație a potențialului chimic. Acolo, însă, unde efectele cuantice sînt importante modificările sînt mult mai substan-

țiale. Evident, din cele discutate anterior, rezultă că la temperaturi nu prea coborîte singurii candidați la această analiză sînt cei doi izotopi ai hidrogenului H_2 și D_2.

Vom considera, așa cum este firesc că în condiții normale de laborator cele două nuclee sînt în stare fundamentală. Din cauză că protonii și neutronii au spin, nivelul fundamental al nucleului este degenerat. Să notăm prin g gradul de degenerare. Fie (a) și (b) cele două nuclee identice. Fiecare nucleu posedă g funcții proprii pentru nivelul fundamental. Funcțiile proprii nucleare ale moleculei se obțin din combinații ale produselor de funcții proprii ale celor două nuclee. Avem evident:

$\frac{1}{2}g(g-1)$ combinații antisimetrice de tipul $\psi_r(a)\psi_s(b) - \psi_s(a)\psi_r(b)$

$\frac{1}{2}g(g-1)$ combinații simetrice de tipul $\psi_r(a)\psi_s(b) + \psi_s(a)\psi_r(b)$

g combinații simetrice de tipul $\psi_r(a)\psi_r(b)$ deci avem în total (III.90)

deci avem în total

$g_a = \frac{1}{2}g(g-1)$ combinații antisimetrice și

$g_s = \frac{1}{2}g(g+1)$ combinații simetrice.

Evident numărul combinațiilor este g^2. Ponderea combinațiilor simetrice va fi deci

$$\frac{1}{2}\frac{g(g+1)}{g^2} = \frac{1}{5}\frac{(g+1)}{g} \text{ iar a celor antisimetrice}$$

$$\frac{1}{2}\frac{g(g-1)}{g^2} = \frac{1}{2}\frac{g-1}{g}. \qquad \text{(III.91)}$$

Astfel, pentru hidrogen, care are spinul nuclear $\frac{1}{2}$ și deci avem $g = 2$, obținem ponderea simetrică $g_s = \frac{3}{4}$, iar ponderea antisimetrică $g_a = \frac{1}{4}$. În mod obișnuit hidrogenul cu pondere statistică mai mare se numește ortohidrogen, iar cel cu pondere statistică mai mică se numește parahidrogen. În cazul deuteriului, deoarece spinul nuclear al acestuia este egal cu 1, avem pentru ortodeuteriu $g_s = \frac{2}{3}$ iar pentru paradeuteriu $g_a = \frac{1}{3}$.

Funcțiile nucleare proprii trebuie să fie combinate cu funcțiile proprii corespunzătoare celorlalte grade de libertate astfel încît funcția proprie a moleculei să fie antisimetrică în protoni și neutroni. Să analizăm celelalte funcții proprii corespunzătoare restului de grade de libertate.

Funcțiile proprii ale translației centrului de masă sînt simetrice în nuclee deoarece ele nu conțin coordonatele nucleelor relative la centrul de masă. Funcțiile proprii ale vibrației pot fi considerate simetrice deoarece vibrația este „înghețată". Evident mai rămîn de discutat funcțiile proprii de rotație (armonicele sferice). Se știe că funcțiile proprii cu numere cuantice pare ($l = 0, 2, 4, \ldots$) sînt simetrice în nuclee, iar cele cu numere cuantice impare ($l = 1,3,5, \ldots$) sînt antisimetrice în nuclee. Deoarece, așa cum am menționat la început, funcția de undă totală va trebui să fie antisimetrică în protoni și neutroni, combinațiile trebuie efectuate în modul următor:

Pentru număr impar de nucleoni ai nucleelor componente (de exemplu, H_2) se înmulțesc funcțiile proprii de rotație simetrice cu funcții nucleare antisimetrice și funcțiile proprii de rotație antisimetrice se înmulțesc cu funcții nucleare simetrice. Deci termenii cu l par din funcția de partiție vor avea un coeficient $\frac{1}{2}g(g+1)$, iar termenii cu l par vor avea un coeficient $\frac{1}{2}g(g-1)$. Astfel, pentru hidrogen și alte nuclee cu un număr impar de nucleoni vom avea

$$f_N(T) = \frac{1}{2}g(g-1)\sum_{l=0,2,\ldots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}} + \\ + \frac{1}{2}g(g+1)\sum_{l=1,3,5\ldots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\Theta_{rot}l(l+1)}{T}}. \qquad \text{(III.92)}$$

Pentru număr par de nucleoni ai nucleelor componente (de exemplu D_2) se înmulțesc funcțiile proprii de rotație simetrice cu funcțiile nucleare simetrice și funcțiile proprii de rotație antisimetrice cu funcțiile nucleare antisimetrice. Vom avea deci pentru deuteriu (și alte nuclee cu număr par de nucleoni)

$$f_N(T) = \frac{1}{2}g(g+1)\sum_{l=0,2,\ldots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}} + \\ + \frac{1}{2}g(g-1)\sum_{l=1,3,5,\ldots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}}. \qquad \text{(III.93)}$$

Faptul deosebit de important este acela că cele două specii de molecule se comportă ca și cum ar fi două gaze diferite, fiind imposibilă (cel puțin la temperaturi la care vibrația nu e excitată) o trecere a unei specii de molecule într-alta. Acest fapt s-a manifestat și în modificarea intensității liniilor de rotație ca urmare a ponderilor g_s și g diferite ale stărilor de rotație. Acest efect a fost descoperit la mai multe molecule. Un caz special interesant este acela al nucleelor cu spin zero, cărora le corespunde $g = 1$. Este limpede din (III.91) că $g_a = 0$, și stările cu b impar dispar. Acest lucru a fost verificat spectroscopic la $^{12}C_2$, $^{16}O_2$ etc.

Așa cum spuneam, ecuațiile (III.90) și (III.91) au un caracter general și trebuie folosite mai ales la temperaturi joase, $T \ll \Theta_{rot}$. La temperaturi $T \gg \Theta_{rot}$ putem folosi cu succes aproximația

$$\sum_{l=0,2,\ldots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}} = \sum_{l=1,3,5\ldots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}} =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l=0,1,2,\ldots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}}. \qquad \text{(III.94)}$$

Vom avea deci pentru molecule cu nuclee identice

$$f_N(T) = \frac{1}{2} g^2 f_{rot}(T) = \frac{1}{2} g^2 \sum_{l=0,1,2,\ldots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\Theta_{rot}}{T}}. \qquad \text{(III.95)}$$

Observînd că pentru molecule cu nuclee neidentice avem, atunci cînd g_a și g_b sînt degenerările celor două nivele nucleare fundamentale

$$f_N(T) = g_a g_b f_{rot}(T) \qquad \text{(III.96)}$$

putem scrie expresia generală (semiclasică) pentru $f_N(T)$ sub forma

$$f_N(r) = \frac{g_a g_b}{\sigma} f_{rot}(T) = \frac{g_a g_b}{\sigma} \frac{g\pi^2 IkT}{h^2} \qquad \text{(III.97)}$$

unde σ este așa numitul număr de simetrie, egal cu 1 pentru moleculele biatomice cu nuclee diferite, 2 pentru molecule biatomice cu nuclee identice și putînd lua valori mai mari pentru molecule poliatomice simetrice. Comparînd formula (III.97) cu formulele de calcul clasic al funcției de partiție se observă că termenul $1/N!$ prezent în funcția de partiție clasică în cazul a N molecule identice se poate interpreta în sensul că întreg gazul este o imensă „moleculă" care are un număr de simetrie $N!$.

Recapitulăm cele cunoscute pînă acum, adică translația și rotația moleculelor; avem în cazul semiclasic

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \frac{g_a g_b}{\sigma} g^{electr}$$

$$F = NkT \left\{ \ln \frac{N}{V} - 1 - \frac{5}{2} \ln T - \ln \left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \left[\frac{8\pi^2 Ik}{h^2} \frac{g_a g_b}{\sigma} g^{electr} \right] \right] \right\}$$

$$\mu = kT \left\{ \ln \frac{N}{V} - \frac{5}{2} \ln T - \ln \left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 Ik}{h^2} \frac{g_a g_b}{\sigma} g^{electr} \right] \right\} =$$

$$= kT \left\{ \ln p - \frac{7}{2} \ln T - \ln \left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 Ik}{h^2} \frac{g_a g_b}{\sigma} g^{electr} \right] \right\}.$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Căldurile molare rezultă a fi acum

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = \frac{7}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1{,}40.$$

Este interesant de arătat că dacă se folosește formula aproximativă a lui Mullholand pentru funcția de partiție de rotație, se ajunge la

$$C_v = R\left[\frac{5}{2} + \frac{1}{45}\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)^2 + \ldots\right]; \; C_p = R\left[\frac{7}{2} + \frac{1}{45}\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)^2 + \ldots\right] \quad \text{(III.98)}$$

și ca rezultat al acestor calcule, C_p depășește la început valoarea $\frac{7}{2} R$ și apoi revine, descrescînd încet cu temperatura, la această valoare. Acest lucru este vizibil și în figura III. 2.

Mai menționăm în încheiere, că pentru hidrogen, H_2, în formulele de mai sus trebuie să luăm $g_s = \frac{3}{4}$ și $g_a = \frac{1}{4}$, iar pentru deuteriu, $g_s = \frac{2}{3}$ și $g_a = \frac{1}{3}$.

S-a măsurat și căldura specifică de rotație a hidrogenului H_2 natural a parahidrogenului și a deuteriului. În limita erorilor experimentale, graficele acestor mărimi arată ca în figurile III.3, III.4 și III.5.

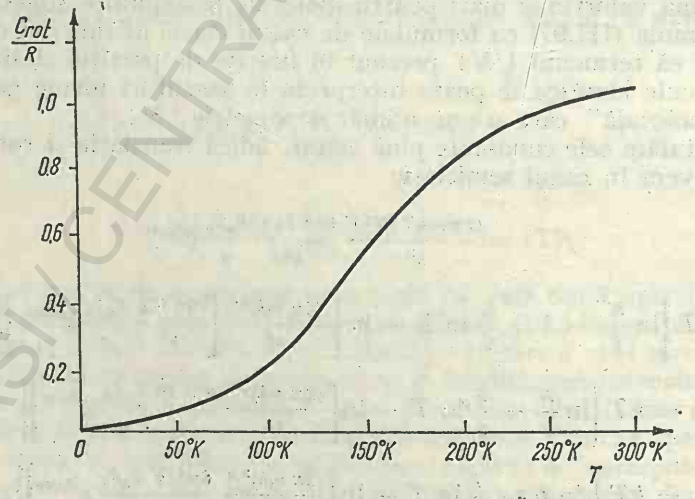


Fig. III.3

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

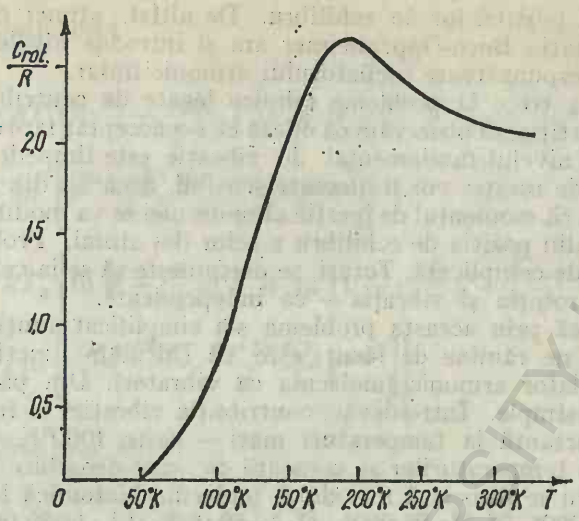


Fig. III.4

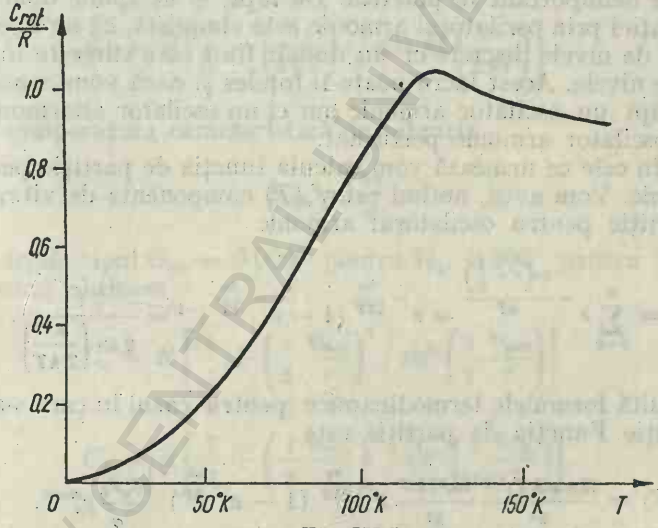


Fig. III.5

III.6. MOLECULE BIATOMICE. VIBRAȚIILE ATOMILOR

Am analizat pînă acum contribuțiile translației și rotației la funcția de partiție și s-ar părea că pasul natural imediat următor ar fi acela de a considera gradele de vibrație care implică stări energetice separate prin intervale mult mai mari decît cele de rotație. Aceste stări sînt legate de vibrația mole-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

culelor în jurul poziției lor de echilibru. De altfel, atunci cînd vorbeam despre aproximația Born-Oppenheimer am și introdus nivelele energetice de vibrație corespunzătoare oscilatorului armonic liniar.

Înainte de a trece la probleme tehnice legate de contribuția vibrației la funcția de partiție, să observăm că odată ce s-a acceptat faptul că molecula nu mai este pe nivelul fundamental de vibrație este limpede că și nivelele energetice de rotație vor fi afectate sensibil, dacă nu din alt motiv cel puțin din cauză că momentul de inerție al moleculei se va modifica din cauza „îndepărtării" din poziția de echilibru a celor doi atomi. Problema devine, astfel, extrem de complicată. Totuși, se obișnuiește să se ia cele două grade de libertate — rotația și vibrația — ca independente.

S-ar părea că prin aceasta problema s-a simplificat simțitor și că singurul lucru ce ne rămîne de făcut este că calculăm funcția de partiție pentru un oscilator armonic (molecula ca vibrator). Din păcate lucrurile nu sînt atît de simple. Într-adevăr, contribuția vibrației la funcția de partiție este importantă la temperaturi mari — peste 1000°K. Or, mergînd în sus pe scara temperaturilor se constată că, spre deosebire de oscilatorul armonic care nu se disociază niciodată, molecula biatomică la temperaturi mari (N_2 la 52 000°, N_2 la 85 000°, O_2 la 59 000°. Cl_2 la 29 000°) disociază. S-ar părea că deoarece acest lucru se întîmplă la asemenea temperaturi mari el este neimportant în practică. De fapt, el ne spune doar că aproximarea vibrației prin oscilatorul armonic este simplistă, că nu avem, de fapt, o infinitate de nivele discrete ci un număr finit care sfîrșește într-o bandă continuă de nivele. Acest lucru poate fi înțeles și dacă vom considera că nu avem de fapt un oscilator armonic pur ci un oscilator anarmonic, sau mai precis un oscilator armonic perturbat.

Totuși, în cele ce urmează vom calcula funcția de partiție pentru oscilatorul armonic. Vom avea, notînd prin $f_v(T)$ componenta de vibrație a funcției de partiție pentru oscilatorul armonic

$$f_v(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu\left(v+\frac{1}{2}\right)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\left(\frac{h\nu}{2\,kT}\right)}. \qquad \text{(III.99)}$$

De aici rezultă formulele termodinamice pentru cazul în care s-a ținut cont și de vibrație. Funcția de partiție este

$$f(T) = \frac{(2\pi\, mkT)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\, e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{kT}}\right)^{-1} \frac{g_a g_b}{\sigma}\, g_e^{electr}. \qquad \text{(III.100)}$$

Energia liberă este

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V} - 1 - \frac{5}{2}\ln T + \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + \frac{1}{2}\,\frac{\nu h}{kT} - \right.$$
$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi\, mk)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2\, Ik}{h^2}\,\frac{g_a g_b}{\sigma}\, g^{electr}\right]\right\}. \qquad \text{(III.101)}$$

Potențialul chimic este

$$\mu = kT\left\{\ln\frac{N}{V} - \frac{5}{2}\ln T + \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + \frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}\frac{g_a g_b}{\sigma}g^{electr}\right]\right\} =$$

$$= kT_\alpha\left\{\ln p - \frac{5}{2}\ln T + \ln\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{kT}}\right) + \frac{1}{2}\frac{\nu h}{kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^2}\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}\frac{g_a g_b}{\sigma}g^{electr}\right]\right\}. \qquad \text{(III.102)}$$

Căldurile specifice vor fi

$$C_v = R\left[\frac{5}{2} + \left(\frac{h\nu}{2kT}\right)^2 \Big/ \sin h^2\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)\right] \qquad \text{(III.103')}$$

$$C_p = R\left[\frac{7}{2} + \left(\frac{h\nu}{2kT}\right)^2 \Big/ \sin h^2\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)\right]. \qquad \text{(III.103)}$$

Introducînd temperatura caracteristică de vibrație

$$\Theta_{vib} = \frac{h\nu}{k} \qquad \text{(III.104)}$$

(care are valori de tipul $\Theta_{vib} = 6\,000°$ pentru H_2, $3\,300°$ pentru N_2, $2\,200°$ pentru O_2 etc.) obținem

$$C_v = R\left[\frac{5}{2} + \left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)^2 \Big/ \mathrm{sh}^2\left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)\right] \qquad \text{(III.105)}$$

$$C_p = R\left[\frac{7}{2} + \left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)^2 \Big/ \mathrm{sh}^2\left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)\right]. \qquad \text{(III.105')}$$

Dacă sîntem la temperaturi mai joase decît Θ_{vib} (cel mai coborît $\Theta_{vib} = 305°$, pentru I_2, celelalte fiind de ordinul miilor) gradele de libertate de vibrație sînt „înghețate" și avem

$$U_{vib} = Nh\nu \qquad \text{(III.106)}$$

adică energia totală de vibrație este egală cu $N\times$ energia de zero. Calculînd C_v obținem

$$C_v^{vib} = 0 \qquad \text{(III.107)}$$

BCUAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adică faptul important că vibrația nu contribuie la căldura specifică la temperaturi mici. Avem aici un caz tipic de nerespectare a legii echipartiției energiei care ar fi dat, corespunzător celor doi termeni pătratici din energia oscilatorului $C_v^{vib} = 2 \times \frac{1}{2} R = R$. Observăm însă că la temperaturi mari $T \gg \Theta_{vib}$ avem

$$E_{vib} \approx NkT \quad \text{și} \quad C_v^{vib} = R. \tag{III.108}$$

Acest caz este în concordanță cu legea echipartiției energiei, ceea ce de asemenea confirmă așteptările. În cazurile intermediare metoda cuantică este mijlocul obligatoriu de lucru și se constată că există o bună concordanță între datele experimentale și cele calculate teoretic. Trebuie însă să menționăm că din cauză că echilibrul dintre rotație și vibrație se stabilește destul de încet, măsurătorile experimentale efectuate prin determinarea vitezei sunetului trebuie extrapolate la frecvența nulă a sunetului. Datele experimentale, concordate cu cele teoretice sînt reprezentate pe curba din fig. III.6. Dacă intenționăm să trecem de la aceste rezultate oarecum academice la unele de importanță practică trebuie să mai facem două corecții importante. Va trebui să ținem cont de faptul că, din cauza vibrațiilor moleculare, rotația moleculei nu mai poate fi asimilată ca un rotator rigid. Considerînd că

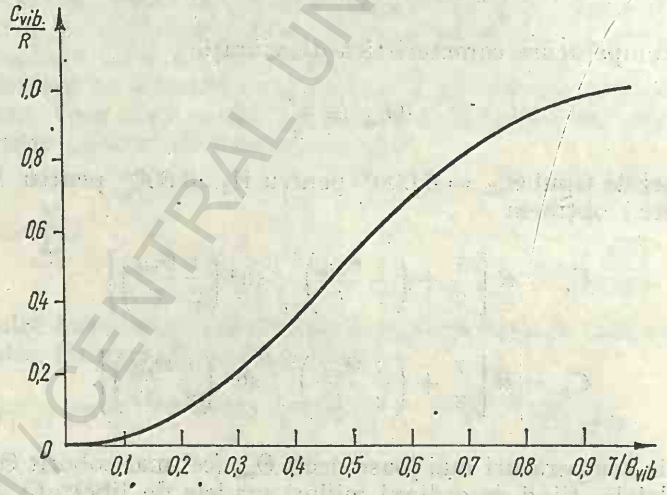


Fig. III.6

potențialul de vibrație este de tip $R\,(r - r_0)^2$ se pot calcula valorile proprii ale rotatorului nerigid. Acestea sînt

$$\varepsilon_r = l(l+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} - l^2(l+1)^2 \frac{h^4}{128\pi^6 \nu^2 I^3}. \tag{III.109}$$

Există, deci, o tendință de îngrămădire a nivelelor de rotație. Corecția de căldură specifică calculată este de

$$\Delta C_{rot} = 2\,bRT \tag{III.110}$$

unde b este o constantă de ordinul de mărime 10^{-5}.

Să calculăm acum corecțiile datorită anarmonicității. Dacă anarmonicitatea poate fi tratată ca o mică perturbație, nivelele de energie ale oscilatorului armonic vor fi

$$\varepsilon = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \left[1 - \left(v + \frac{1}{2}\right) x\right] \tag{III.111}$$

unde x este o constantă de anarmonicitate. Și anarmonicitatea dă un supliment de căldură specifică. Eucken a dat formula empirică

$$\Delta C_{vib} = R\left(4{,}3 \times \frac{T}{\Theta_{vib}} + 5 \cdot 10^3 \times \left(\frac{T}{\Theta_{vib}}\right)^{5/2}\right) \tag{III.112}$$

care se aseamănă cu rezultatele aproximative calculate de Schäfer și alții.

III.7. INFLUENȚA ELECTRONILOR ASUPRA PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ALE GAZELOR MONO- ȘI BIMOLECULARE

Este bine cunoscut faptul că la temperaturi obișnuite electronii sînt pe nivelul fundamental, deci gradele de libertate electronice sînt „înghețate". De aceea va trebui să analizăm în detaliu numai starea fundamentală a atomului. În mod obișnuit există două cazuri care se întîlnesc în practică. Cazul cel mai simplu este acela al nivelului fundamental cu mometul orbital L egal cu zero. În acest caz, evident, nu avem structură fină. Atunci, dacă momentul de spin este egal cu S, nivelul fundamental este $2S + 1$ ori degenerat și potențialul chimic se modifică cu $kT \ln (2S + 1)$.

Un caz mai interesant este acela în care nivelul fundamental are o structură fină (L și S nenuli). Intervalele dintre stările energetice sînt de ordinul de mărime al lui kT și deci aceste stări trebuie să intre în funcția de partiție. Notînd cu ε_J energia nivelului cel mai coborît al multipletului, avem

$$f^{el} = \sum_J (2J + 1)\, e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}} \tag{III.113}$$

însumarea făcîndu-se pentru toate valorile posibile ale lui J pentru L și S dați; componenta energiei libere datorită electronilor este

$$F^{el} = -NkT \ln \sum (2J + 1)\, e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}}. \tag{III.114}$$

Să studiem două cazuri limită. Să presupunem că temperatura T este atît de mare încît kT este cu mult mai mare decît oricare interval de energie dintre două nivele succesive ale structurii fine și mai mare deci decît ε_J. Avem $e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}} \approx 1$ și $\sum (2J+1)\, e^{-\frac{\varepsilon_J}{kT}} = (2S+1)\,(2L+1)$, adică egală cu numărul total de componente ale structurii fine. În acest caz, singura modificare în mărimile termodinamice este adăugarea unui termen

$$\mu^{el} = kT \ln\,[2S+1]\,(2L+1)] \tag{III.115}$$

la constanta chimică.

Dacă, invers, $kT \ll \varepsilon_J$ „îngheață" și gradele de libertate ale structurii fine și singurul termen nenul este primul. Prin urmare trebuie adăugată constanta

$$\mu^{el} = kT \ln (2J+1) \tag{III.116}$$

la potențialul chimic. Prin urmare, structura fină nu modifică căldura specifică la temperaturi foarte mici și la temperaturi destul de înalte (evident nu prea înalte pentru a nu apare complicații datorită rotației, vibrației sau a nivelelor electronice superioare ale atomului). Această observație este importantă deoarece în mod obișnuit în cazul gazelor monoatomice (vaporii metalici — de exemplu) singura zonă interesantă a temperaturilor este cea a temperaturilor înalte, în care, prin urmare, căldura specifică nu este influențată de structura fină.

Din cauză că intervalele structurii hiperfine datorite spinului nuclear sînt foarte mici, contribuția spinului nuclear la proprietățile termodinamice ale substanțelor este, practic, neglijabilă.

III.8. GAZE POLIATOMICE

Comportarea fizică a gazelor cu molecule poliatomice poate fi analizată de asemenea pe linie de aproximație Born-Oppenheimer utilizată în cazul gazelor cu molecule biatomice. În esență aceasta ne permite să analizăm separat gradele de libertate moleculară, avînd astfel de-a face cu mișcarea de translație cea de rotație, cea de vibrație și cu gradele de libertate electronice. Apar, totuși, datorită sporirii numărului de atomi componenți ai moleculei, unele particularități demne de relevat. Astfel, exceptînd metanul, care la temperaturi de ordinul a 50 °K sau mai puțin are o rotație ce trebuie tratată cu metodele mecanicii cuantice, rotația tuturor celorlalte molecule poate fi tratată clasic. Aceasta deoarece odată cu trecerea de la molecule biatomice la cele poliatomice crește sensibil momentul de inerție al moleculelor și ca urmare, separația dintre nivelele de rotație scade în mod corespunzător. Evident, vibrația comportă o analiză mai complicată, iar translația este analizată identic cu cea a moleculelor biatomice.

a) **Translația.** Notînd prin $m_0 = \sum m_i$ masa moleculei, unde m_i sînt masele diferiților atomi avem

$$f_{tr} = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} V. \tag{III.117}$$

b) **Rotația.** Așa cum am arătat mai sus, vom trata-o clasic, urmînd ca la sfîrșit să „dregem" rezultatele prin luarea în considerare a diferitelor simetrii de rotație. Dacă notăm prin ω viteza unghiulară de rotație, se știe din mecanică faptul că energiei de rotație se poate scrie

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} m_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i)\ (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) \tag{III.118}$$

unde am ținut cont de faptul că

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{r}_i. \tag{III.119}$$

Notînd momentul cinetic total al moleculei prin $\vec{L}$ avem

$$\vec{L} = \sum (\vec{r}_i \times m_i \vec{v}_i) = \vec{\omega} \cdot \bar{\bar{J}} \tag{III.120}$$

unde $\bar{\bar{J}}$ este tensorul de inerție simetric cu componentele

$$\bar{\bar{I}} = \begin{pmatrix} I_{xx} I_{xy} I_{xz} \\ I_{yx} I_{yy} I_{yz} \\ I_{zx} I_{zy} I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum m_i x_i y_i & -\sum m_i x_i y_i \\ -\sum m_i x_j z_i & \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum m_i y_i z_i \\ -\sum m_i x_i z_i & -\sum m_i y_i z_i & \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \tag{III.121}$$

iar punctul dintre $\vec{\omega}$ și $\bar{\bar{I}}$ înseamnă „produsul contractat". Aceasta înseamnă că notîndu-l simbolic pe $\omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ avem

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z) \tag{III.121'}$$

și

$$(L_x, L_y, L_z) = (\omega_x, \omega_y, \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} I_{xy} I_{xz} \\ I_{yx} I_{yz} I_{yz} \\ I_{zx} I_{zy} I_{zz} \end{pmatrix} =$$

$$= [\omega_x \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) - \omega_y \sum m_i x_i y_i - \omega_x \sum m_i x_i z_i - \omega_x \sum_x m_i x_i y_i +$$

$$+ \omega_y \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) - \omega_z \sum m_i y_i z_i - \omega_x \sum m_i x_i z_i - \omega_y \sum m_i y_i z_i +$$

$$+ \omega_z \sum m_i (x_i^2 + y_i^2)], \tag{III.122}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia de rotație se scrie

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2) - I_{xy}\omega_x\omega_y - I_{xz}\omega_x\omega_z - I_{yz}\omega_y\omega_z. \qquad \text{(III.123)}$$

Prin îndreptarea axelor de coordonate de-a lungul axelor principale de inerție, energia devine

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(I_1\omega_x^2 + I_2\omega_y^2 + I_3\omega_z^2) \qquad \text{(III.124)}$$

unde I_1, I_2 și I_3 sînt momentele principale de inerție. Expresia (III.124) nu este pres avantajoasă pentru a o utiliza ca energie de rotație atunci cînd calculăm funcția de partiție, deoarece nu apare prea limpede care sînt coordonatele generalizate și care sînt impulsurile conjugate lor. Or, se știe foarte bine că studiul mișcării de rotație a corpurilor rigide se realizează mai ușor cu ajutorul unor coordonate generalizate unghiulare, numite unghiurile lui Euler și cu impulsurile conjugate acestora. Luînd vechile coordonate x, y, z și noile coordonate x', y', z', semnificația unghiurilor lui Euler rezultă din (figura III.7. — ϑ este unghiul dintre axele z' și z, φ este unghiul din planul xOy format între axa x și linia nodală ON (linia de intersecție a celor două plane xOy și $x'Oy$), ψ este unghiul din planul $x'Oy'$ dintre linia nodală ON și axa x'.

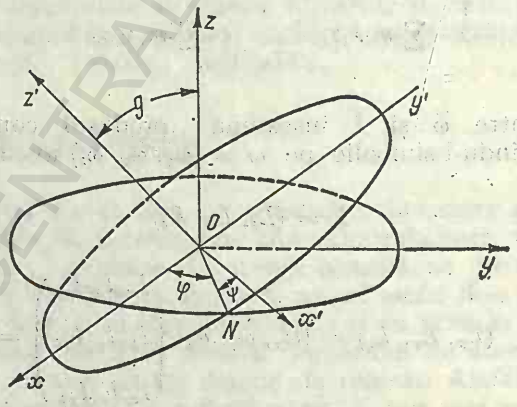


Fig. III.7

Se știe că atunci cînd mișcarea este plană viteza unghiulară este un vector perpendicular pe planul mișcării avînd ca mărime derivata în raport cu timpul a unghiului de rotație. În cazul de față este limpede că ϑ este în planul zOz' și deci este îndreptat perpendicular pe plan deci de-a lungul

liniei nodale CN. Apoi φ este în planul xOy deci va fi îndreptat de-a lungul axei z, iar ψ este în planul $x'Oy'$ și deci va fi îndreptat de-a lungul axei z'. Prin urmare, componentele vitezei unghiulare pe axele x; y', z' vor rezulta prin proiectarea vectorilor $\dot{\vartheta}$, $\dot{\varphi}$ și $\dot{\psi}$ pe aceste axe. Un calcul simplu arată că

$$\begin{aligned}
\omega_{x'} &= \dot{\vartheta}\cos\psi + \dot{\varphi}\sin\vartheta\cdot\sin\psi \\
\omega_{y'} &= \dot{\vartheta}\sin\psi - \dot{\varphi}\sin\vartheta\cdot\cos\psi \qquad \text{(III.125)} \\
\omega_{z'} &= \dot{\varphi}\cos\vartheta + \dot{\psi}.
\end{aligned}$$

Vom avea pentru energia totală de rotație

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\,[I_1(\dot{\vartheta}\cos\psi + \dot{\varphi}\sin\vartheta\sin\psi)^2 +$$

$$+ I_2(\dot{\vartheta}\sin\psi - \dot{\varphi}\sin\vartheta\cos\psi)^2 + I_3(\dot{\varphi}\cos\vartheta + \dot{\psi})^2] \qquad \text{(III.126)}$$

dacă x', y' și z' coincid cu axele principale de inerție. Impulsurile conjugate le obținem prin relațiile $p_i = \dfrac{\partial\varepsilon}{\partial\dot{q}_i}$ unde q_i sînt vitezele unghiulare. Calculînd derivatele expresiei (III.126) obținem

$$\begin{aligned}
p_\vartheta &= I_1(\dot{\vartheta}\cos^2\psi + \dot{\varphi}\sin\vartheta\sin\psi\cos\psi) + I_2(\dot{\vartheta}\sin^2\psi - \sin\vartheta\sin\psi\cos\psi) \\
p_\varphi &= I_1[\dot{\varphi}\sin^2\vartheta\sin^2\psi + \dot{\vartheta}\sin\vartheta\sin\psi\cos\psi] + \qquad \text{(III.127)} \\
&\quad + I_2(\dot{\varphi}\sin^2\vartheta\cos^2\psi - \dot{\vartheta}\sin\vartheta\sin\psi\cos\psi) + I_3(\dot{\varphi}\cos^2\vartheta + \dot{\psi}\cos\vartheta) \\
p_\psi &= I_3(\dot{\psi} + \dot{\varphi}\cos\vartheta).
\end{aligned}$$

Acum avînd coordonatele și impulsurile generalizate putem scrie hamiltonianul mișcării de rotație

$$\varepsilon = \frac{\cos^2\psi}{2I_1}\left[p_\vartheta + \frac{\sin\psi}{\sin\vartheta\cos\psi}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right]^2 +$$

$$+ \frac{\sin^2\psi}{2I_1}\left[p_\vartheta - \frac{\cos\psi}{\sin\vartheta\cos\psi}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right]^2 + \frac{1}{2I_3}p_\psi^2. \qquad \text{(III.128)}$$

Pentru a putea scoate în relief mai ușor cazurile particulare interesante — adică acelea ale sfîrlezei simetrice ($I_1 = I_2$) sau ale sfîrlezei sferice

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

$I_1 = I_2 = I_3 = I$, este util să scriem energia sub forma

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{I_1} + \frac{\cos^2\psi}{I_2}\right) \times \left[p_\vartheta + \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2}\right) \frac{\sin\psi\cos\psi}{\sin\vartheta\left(\frac{\cos^2\psi}{I_1} + \frac{\sin^2\psi}{I_2}\right)} \times \right.$$

$$\left. (p_\varphi - p_\psi \cos\vartheta) \right]^2$$

$$+ \frac{1}{2I_1 I_2 \sin^2\vartheta} \frac{1}{\frac{\cos^2\psi}{I_1} + \frac{\sin^2\psi}{I_2}} (p_\varphi - p_\psi \cos\vartheta)^2 + \frac{1}{2I_3} p_\psi^2. \qquad \text{(III.129)}$$

Funcția de partiție clasică este

$$f_{rot} = \frac{1}{h_3} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\vartheta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\varphi \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\psi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\vartheta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\psi \, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad \text{(III.130)}$$

Integrala (III.130) se poate efectua fără dificultate (se integrează întîi în raport cu p_ϑ, apoi în raport cu p_φ apoi în raport cu p_ψ și în sfîrșit se integrează după unghiuri). Calculele sînt lungi și neinteresante astfel încît vom da rezultatul direct

$$f_r(T) = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{h^3}. \qquad \text{(III.131)}$$

Pentru moleculele fără simetrie internă rezultatul de mai sus trebuie ,,dres" doar prin multiplicarea cu produsul tuturor ponderilor spinilor nucleari ai atomilor adică Πg_i. Dacă molecula are o anumită simetrie, mai trebuie să se împartă și cu numărul de simetrie al moleculei. Avem în definitiv

$$f_r(T) = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{h^3} \frac{\Pi g_i}{\sigma}.$$

Numerele de simetrie ale diferitelor molecule pot fi calculate cu ajutorul teoriei grupurilor cristalografice. Utilizînd notațiile consacrate din cristalografie avem următoarele numere de simetrie pentru grupurile cristalografice mai importante

Grupul	Numărul de simetrie	Grupul	Numărul de simetrie	Grupul	Numărul de simetrie
C_1, C_iC_s	1	D_2, D_{2d}, $D_{2h} \equiv V_h$	4	$C_{\infty v}$	1
C_2, C_{2v}, C_{2h}	2	D_3, D_{3d}, D_{3h}	6	$D_{\infty h}$	2
C_3, C_{3v}, C_{3h}	3	D_4, D_{4d}, D_{4h}	8	T, T_d	12
C_4, C_{4v}, C_{4h}	4	D_6, D_{6d}, D_{6h}	12	O_h	24
C_6, C_{6v}, C_{6h}	6	S_6	3		

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele experimentale sînt în excelent acord cu această formulare clasică a teoriei funcției de partiție pentru mișcarea de rotație cu vibrație. La temperaturi suficient de mari, gradele de libertate de vibrație nu mai sînt înghețate și vibrația moleculei începe să aibă o contribuție la funcția de partiție. Se știe că dacă se introduc coordonatele normale*) vibrația moleculei se poate descompune într-o sumă de vibrații normale. Notînd cu ν_s frecvența vibrației normale de indice s, avem pentru funcția de partiție de vibrație

$$f_{vib}(T) = \prod_s e^{-\frac{h\nu_s}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right)^{-1} \qquad \text{(III.132)}$$

unde, evident, dacă o vibrație este degenerată de ordinul n, în produs apare n termeni identici. Rezumînd cele de mai sus avem:

— *În cazul moleculelor liniare* funcția de partiție a unei molecule este

$$f(T) = \frac{2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\prod_s e^{-\frac{\nu_s h}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{\nu_s h}{kT}}\right)\frac{\Pi g}{\sigma}\,g^{electr}. \qquad \text{(III.133)}$$

Energia liberă este

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V} - 1 - \frac{5}{2}\ln T + \sum_s \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) + \right.$$

$$\left. + \sum_s \frac{h\nu_s}{2kT} - \ln\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}\,\frac{\Pi g}{\sigma}\,g^{electr}\right]\right\}; \qquad \text{(III.134)}$$

potențialul chimic este

$$\mu = kT\left\{\ln\frac{N}{V} - \frac{5}{2}\ln T + \sum_s \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) + \sum_s \frac{h\nu_s}{2kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}\,\frac{\Pi g}{\sigma}\,g^{electr}\right]\right\} =$$

$$= kT\left\{\ln P - \frac{7}{2}\ln T + \sum_s \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) + \sum \frac{h\nu_s}{2kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}\,\frac{\Pi g}{\sigma}\,g^{electr}\right]\right\} \qquad \text{(III.135)}$$

---

* Vezi: *L. D. Landau, E. M. Lifșit*, **Mecanica**, Editura tehnică, București,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar căldurile specifice sînt

$$C_v = R\left[\frac{5}{2} + \sum_s \left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)^2 \Big/ \operatorname{sh}^2\left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)\right]$$

$$C_p = R\left[\frac{7}{2} + \sum_s \left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)^2 \Big/ \operatorname{sh}^2\left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)\right] \qquad \text{(III.136)}$$

unde I este momentul de simetrie al moleculei.

— *În cazul moleculelor neliniare* funcția de partiție a unei molecule este

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}}{h^3}$$

$$\times \prod_s e^{-\frac{h\nu_s}{2kT}}(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}})^{-1} \frac{\Pi g}{\sigma} g^{electr}; \qquad \text{(III.137)}$$

energia liberă este

$$F = -NkT\left\{\ln\frac{N}{V} - 1 - 3\ln T + \sum_s \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}) + \right.$$

$$\left. + \sum_s \frac{h\nu_s}{2kT} - \ln\left[\frac{(2\pi mk)\,h^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}}{h} \cdot \frac{\Pi g}{\sigma} g^{electr}\right]\right\}; \qquad \text{(III.138)}$$

potențialul chimic este

$$\mu = kT\left\{\ln\frac{N}{V} - 3\ln T + \sum_s \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}) + \sum_s \frac{h\nu}{2kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}}{h^3} \cdot \frac{\Pi g}{\sigma} g^{electr}\right]\right\}$$

$$= kT\left\{\ln P - 4\ln T + \sum_s \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}) + \sum_s \frac{h\nu_s}{2kT} - \right.$$

$$\left. - \ln\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3} \cdot \frac{8^2(2\pi k)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}}{h^3} \cdot \frac{\Pi g}{\sigma} g^{electr}\right]\right\} \qquad \text{(III.139)}$$

iar căldurile specifice sînt

$$C_v = R\left[3 + \sum_s \left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)^2 \Big/ \operatorname{sh}^2\left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)\right]$$

$$C_p = R\left[4 + \sum_s \left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)^2 \Big/ \operatorname{sh}^2\left(\frac{h\nu_s}{2kT}\right)\right]. \qquad \text{(III.140)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se constantă că rezultatele enumerate mai sus sînt în excelentă concordanță cu datele experimentale. Astfel, pentru CO_2, N_2O, NH_3, CH_4, între limite foarte largi de temperaturi concordanța între datele experimentale și cele obținute din formulele de mai sus referitoare la C_v și C_r, este de peste 95%, exceptînd temperaturile mari unde contribuția anarmonicității începe să se facă simțită.

Se pune bine înțeles, întrebarea: de unde sînt dobîndite constantele moleculare I_1, I_2, I_3, v_s ect.? Răspunsul este foarte simplu: spectrele moleculare de vibrație și de rotație, depinzînd de aceleași constante moleculare, devin cea mai utilă sursă de date referitoare la structura moleculelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.

TEORIA PERTURBAȚIILOR ÎN STATISTICA CUANTICĂ

IV.1. FUNCȚIA DE PARTIȚIE CANONICĂ

Am văzut în capitolul II că pentru un sistem în echilibru termic cu un termostat, proprietățile termodinamice pot fi obținute din funcția de partiție (II.55)

$$Z = \mathrm{Tr}\,(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}) = \mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) \tag{IV.1}$$

unde am notat $\beta = 1/kT$. Astfel, energia liberă, entropia, energia internă și presiunea se scriu respectiv

$$F = -kT \ln Z \tag{IV.2}$$

$$S = k\left(\ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) \tag{IV.3}$$

$$U = -kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \tag{IV.4}$$

$$P = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \tag{IV.5}$$

Operatorul de densitate l-am definit ca

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{Z} \tag{IV.6}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

avînd elementele de matrice

$$\rho_{nm} = \frac{1}{Z}\int \varphi_n^* e^{-\beta\hat{H}} \varphi_m d\vec{q} \tag{IV.7}$$

unde φ_n constituie o bază ortonormată. În reprezentarea de energie avem

$$\rho_{nm} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \delta_{nm}. \tag{IV.8}$$

În baza φ_n semnificația funcției de partiție Z este evidentă

$$Z = \sum_n \int \varphi_u^* e^{-\beta\hat{H}} \varphi_n d\vec{q} \tag{IV.9}$$

sau în reprezentarea de energie

$$Z = \sum e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{IV.10}$$

În literatura recentă, foarte adesea se utilizează operatorul de densitate nenormat, folosindu-se aceeași notație $\hat{\rho}$ și pentru acesta

$$\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}. \tag{IV.11}$$

Pentru a menține o oarecare distincție între (IV.6) și (IV.11), vom numi operatorul definit de (IV.11) ca *operator canonic de densitate.*

Atunci cînd problema stărilor proprii și a valorilor proprii se poate rezolva exact (de fapt acestea sînt cazuri idealizate), calculul tuturor proprietăților termodinamice se poate efectua, cel puțin în principiu, cu ajutorul expresiilor (IV.2—IV.5). Imediat ce încercăm să abordăm o problemă reală, ne izbim de dificultatea majoră determinată de imposibilitatea rezolvării problemei valorilor proprii.

În această situație avem la îndemînă două procedee de rezolvare aproximativă, iterativă, a problemei. Evident, ambele procedee se vor baza pe metodele de lucru ale teoriei perturbațiilor; modul efectiv de rezolvare va diferi însă substanțial de la un procedeu la altul. Există și un al treilea procedeu, oarecum intermediar, care va arunca o lumină mai clară asupra întregii probleme.

IV.2. TEORIA TERMODINAMICĂ A PERTURBAȚIILOR

Ideea cea mai firească pentru rezolvarea problemei enunțate mai sus este aceea de a opera în reprezentarea de energie, exprimînd valorile proprii

ale energiei din (IV.10), cu ajutorul teoriei perturbațiilor. Scriind hamiltonianul sub forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{IV.12}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul sistemului „liber" (adică hamiltonianul unui sistem care să idealizeze oarecum sistemul considerat și pentru care, în același timp, să putem rezolva problema determinării stărilor proprii și a valorilor proprii $E_n^{(0)}$), iar $\hat{V}$ este o perturbație datorită interacțiilor din sistem, se știe că valorile proprii ale energiei sînt, în aproximația doua

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{IV.13}$$

unde accentul la sumă ne arată că este exclus termenul $m = n$. Scriind, acum

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{IV.14}$$

se obține prin dezvoltarea în serie a logaritmului

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} W_n + \sum_n \sum_m \frac{|V_{nm}|^2 W_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} -$$

$$- \frac{1}{2kT} \sum V_{nn}^2 W_n + \frac{1}{2kT} \left(\sum_n V_{nn} W_n\right)^2 \tag{IV.15}$$

unde $W_n = e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}}$ este distribuția lui Gibbs pentru sistemul neperturbat. Analizînd cu atenție semnificația diferiților termeni din dezvoltarea (IV.15) se observă cu ușurință că cel de-al doilea termen din dezvoltare este tocmai valoarea medie, în starea neperturbată a perturbației. $\hat{V}$. Notînd această valoare prin V_{nn}, mai observăm că ultimii doi termeni din expresia energiei libere pot fi scriși ca $-\frac{1}{2kT} \overline{(V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2}$. Avem, prin urmare,

$$F = F_0 + \overline{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \frac{|V_{nm}| (W_m - W_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2kT} \overline{(V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2}. \tag{IV.16}$$

Se observă că în (IV.16) corecțiile de ordinul întîi au un semn arbitrar în timp ce corecțiile de ordinul doi sînt întotdeauna negative.

Analizînd cu atenție procedeul prin care s-a obținut expresia (IV.16) pentru energia liberă observăm că au fost efectuați, tacit, unii pași cu o justificare îndoielnică.

Astfel, folosirea formulei (IV. 14) pentru energia liberă este condiționată de cunoașterea exactă a funcțiilor proprii ale hamiltonianului, deoarece expresia (IV.14) a energiei libere este adevărată în reprezentarea de energie. Or, noi nu sîntem în stare să aflăm funcțiile proprii și ca atare expresia (IV.14) are un substanțial caracter formal.

Apoi, dezvoltarea în serie a logaritmului se poate realiza numai dacă energia de perturbație (raportată la o particulă) este mică în raport cu kT. Aplicabilitatea teoriei cuantice a perturbațiilor, care a stat la baza expresiei (IV.13), este condiționată de micimea elementelor de matrice ale operatorului de perturbație $\hat{V}$ în raport cu diferențele de energie între stările între care au loc tranzițiile. Cele două condiții care concură la validitatea expresiei (IV.16) sînt independente și se poate ca una sau alta din ele să nu fie îndeplinite. Calculele practice efectuate cu formula (IV.16) s-au dovedit a fi utile chiar și în zone în care una sau ambele condiții nu mai sînt satisfăcute.

IV.3. TEORIA FORMALĂ A PERTURBAȚIILOR. ECUAȚIA LUI BLOCH

Să ne întoarcem acum la definiția operatorului canonic de densitate (IV. 11). Derivînd în raport cu parametrul β, se obține ecuația diferențială

$$\hat{H}\hat{\rho}(\beta) + \frac{\partial \hat{\rho}(\beta)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(IV.17)}$$

cu condiția la limită

$$\hat{\rho}(0) = 1. \qquad \text{(IV.18)}$$

Ecuația (IV.17) este cunoscută în literatură ca ecuația lui Bloch. Ea este asemănătoare ecuației lui Schrödinger, cu condiția înlocuirii variabilei $\frac{i}{h}$ cu variabila β.

Rezolvarea ecuației lui Bloch ocolește dificultățile substanțiale legate de rezolvarea ecuației cu valori proprii pentru întregul sistem. Soluția ecuației lui Bloch ne furnizează direct operatorul canonic de densitate și, implicit, ne permite să aflăm toate proprietățile termodinamice ale sistemului. Deși, la prima vedere, rezolvarea ecuației lui Bloch este cel puțin tot atît de dificilă ca și rezolvarea ecuației valorilor proprii, există numeroase avantaje ale acestei metode. Într-adevăr, atunci cînd rezolvarea ecuației valorilor proprii (și, implicit a ecuației lui Bloch) se poate efectua doar aproximativ, obținerea formei aproximative a operatorului de densitate poate implica pași contradictorii, așa cum s-a menționat la sfîrșitul paragradului precedent. Rezolvarea aproximativă a ecuației lui Bloch ne con-

duce direct la o soluție care este valabilă în limita de valabilitate a procedeului.

Înainte de a trece la rezolvarea ecuației lui Bloch cu ajutorul tehnicilor moderne bazate pe folosirea ecuației lui Green, să rezolvăm această ecuație printr-o metodă sugerată de Wigner, Uhlenbeck și Gropper.

Să scriem operatorul $\hat{\rho}$ într-o reprezentare dobîndită prin folosirea funcției de undă a mișcării libere a unui sistem de N particule ce se află într-o incintă de volum V (mare). Dacă, pentru simplitate, considerăm că particulele sînt simple, și pot fi caracterizate prin coordonatele lor carteziene $q_i (i = 1,2,\ldots, 3N)$, și prin impulsurile asociate p_i, atunci funcția de undă Ψ_p poate fi scrisă

$$\Psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} e^{\frac{i}{\hbar}\sum_k p_k q_k} \mathrm{d}_q \tag{IV.19}$$

În reprezentarea p vom avea

$$\rho(p, p) = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\sum_k p_k q_k} e^{-\beta \hat{H}} e^{\frac{i}{\hbar}\sum p_k q_k \mathrm{d}q} \tag{IV.20}$$

unde am notat $\mathrm{d}q = \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_{\gamma_{3N}}$. Suma de stare Z se poate obține fie înmulțind $\rho(p, p)$ pentru toate valorile (discrete) ale impulsurilor, fie integrînd pe spațiul impulsurilor ca urmare a faptului că spectrul valorilor proprii ale impulsurilor este, pentru un volum V mare, extrem de dens, permițînd înlocuirea însumării cu integrarea.

Să notăm, pentru comoditate,

$$I = e^{-\frac{i}{\hbar}\Sigma p_k q_k} e^{-\beta \hat{H}} e^{\frac{i}{\hbar}\Sigma p_k q_k} \tag{IV.21}$$

Derivînd în taport cu β avem

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -e^{-\frac{i}{\hbar}\Sigma p_k q_k} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}\Sigma p_k q_k} I \tag{IV.22}$$

ceea ce este tocmai ecuația lui Bloch în reprezentarea aleasă.

Luînd acum forma explicită a hamiltonianului sistemului

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + U \tag{IV.23}$$

unde, evident, m_k este același pentru o particulă oarecare ($m_{35+1} = m_{35+2} = m_{35+3}$) și unde U este energia potențială de interacție $U = U(q_1, q_2, \ldots, q_{3N})$, obținem

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q) I + \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{2i}{\hbar} p_k \frac{\partial I}{\partial q_k} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_k^2} \right) \tag{IV.24}$$

unde

$$E(p, q) = \sum \frac{p_k^2}{2m_k} + U. \tag{IV.25}$$

Condiția la frontieră satisfăcută de mărimea I este $I = 1$ pentru $\beta = 0$. Ecuația (IV.24) este incomodă deoarece conține un termen, $-E(p, q)I$, predominant și termeni care în aproximația clasică $\hbar \to 0$ tind și ei spre zero. De aceea se efectuează schimbarea de funcție

$$I = e^{-\beta E(p, q)} \Psi \tag{IV.26}$$

care ne conduce la ecuația diferențială

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} = \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \left[-\frac{2i\beta p_k}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_k} \Psi + \frac{2ip_k}{\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} - \right. \tag{IV.27}$$

$$\left. - \beta \Psi \frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2} + \beta^2 \Psi \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^2 - 2\beta \frac{\partial \Psi}{\partial q_k} \frac{\partial U}{\partial q_k} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_k^2} \right].$$

cu condiția la frontieră $\Psi = 1$ pentru $\beta = 0$. Din (IV.20) și (IV.25) se observă că pentru $\Psi = 1$ obținem

$$Z_{cl} = \int e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma \tag{IV.28}$$

unde $d\Gamma$ este elementul de volum în spațiul fazelor și expresia corespunde sumei de stare din statistica clasică. De aceea este firesc să punem

$$\Psi = \sum_n^{\infty} \hbar^n \Psi_n \tag{IV.29}$$

unde $\hbar$ este considerată ca variabilă independentă. Înlocuind în (IV.27) și scriind că trebuie să avem o identitate în variabila $\hbar$ avem

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial \beta} = -i\beta \sum \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial U}{\partial q_k} \tag{IV.30}$$

$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial \beta} = \sum_k \frac{1}{2m_k} \left[-2i\beta p_k \frac{\partial U}{\partial q_k} \Psi_1 + 2ip_k \frac{\partial \Psi_1}{\partial q_k} - \beta \frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2} + \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^2 \right]. \tag{IV.30'}$$

Integrînd în raport cu β și ținînd cont de faptul că pentru $\beta = 0$, $\Psi_1 = 0$, $\Psi_2 = 0, \ldots$ obținem

$$\Psi_1 = -\frac{i\beta^2}{2} \sum_k \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial U}{\partial q_k} \tag{IV.31}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi_2 = -\frac{\beta^4}{8}\left(\sum_k \frac{p_k}{m_k}\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2 + \frac{\beta^3}{6}\sum_k\sum_l \frac{p_k}{m_k}\frac{p_l}{m_l}\frac{\partial^2 U}{\partial q_k \partial q_l} +$$

$$+\frac{\beta^3}{6}\sum \frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4}\sum \frac{1}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}. \qquad \text{(IV.31')}$$

Din structura metodei trebuie să rezulte că contribuția la suma de stare a termenului de ordinul întîi în $\hbar$ trebuie să fie nulă deoarece altfel am obține o sumă de stare (funcție de partiție) complexă și implicit funcții de stare complexe, ceea ce este lipsit de sens. Același lucru se poate spune despre toți termenii de ordin impar. Scriind

$$Z = \int (1 + \hbar\Psi_1 + \hbar^2\Psi_2 + \ldots)\, e^{-E(p,q)}\, d\Gamma \qquad \text{(IV.32)}$$

se observă într-adevăr că, din motive de paritate, termenii de ordin impar aduc o contribuție nulă. Vom putea deci scrie în aproximația a doua în $\hbar$

$$Z \approx (1 + \hbar^2\overline{\Psi}_2)\int e^{-\beta E(p,q)}\, d\Gamma \qquad \text{(IV.33)}$$

unde

$$\overline{\Psi}_2 = \frac{\int \Psi e^{-\beta E(p,q)}\, d\Gamma}{\int e^{-\beta E(p,q)}\, d\Gamma}. \qquad \text{(IV.34)}$$

Observînd că

$$\int e^{-\beta E(p,q)}\, d\Gamma = e^{-\beta F_{cl}} \qquad \text{(IV.35)}$$

obținem

$$F = F_{cl} - \frac{1}{\beta}\ln(1 + \hbar^2\,\overline{\Psi}_2) \qquad \text{(IV.36)}$$

sau, ținînd cont că termenul al doilea din logaritm este foarte mic în raport cu 1, avem în aproximația inițială

$$F = F_{cl} - \frac{\hbar^2}{\beta}\overline{\Psi}_2. \qquad \text{(IV.37)}$$

Să calculăm acum valoarea medie $\overline{\Psi}_2$. Din teorema echipartiției știm că $\overline{p_k^2} = \frac{m_k}{\beta}$. Din caracterul asimetric în raport cu inversarea axelor de coor-

BCU ASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

donate a integranzilor de tipul $p_l p_k\,(k \neq l)$ rezultă că avem $\overline{p_l p_k} = \frac{m_l}{\beta}\,\delta_{lk}$, unde δ_{lk} este simbolul lui Kronecker. Rezultă că termenii 1 și 3 respectiv 2 și 4 din partea dreaptă a expresiei (IV.31′) se contopesc, dînd în final

$$\Psi_2 = \frac{\beta^3}{24}\sum\frac{1}{m_k}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2} - \frac{\beta^2}{12}\sum\frac{1}{m_k}\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}}.$$

Să analizăm mai atent ultimul termen. Vom avea

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}} = \int\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}e^{-\beta E}\,d\Gamma \Big/ \int e^{-\beta E}\,d\Gamma.$$

Partea referitoare la impulsuri este aceeași la numitor și la numărător și vom obține

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}} = \int\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}e^{-\beta U}\,dq \Big/ \int e^{-\beta U}\,dq$$

unde $dq = dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N}$. Să ne fixăm atenția asupra integralei $\int\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}e^{-\beta U}\,dq_k$, pe care să o efectuăm prin părți. Obținem

$$\int\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}e^{-\beta U}\,dq_k = \frac{\partial U}{\partial q_k}e^{-\beta U}\Big| + \beta\int\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2 - e^{-\beta U}\,dq_k.$$

Integrarea fiind efectuată în raport cu coordonatele, este evident că primul termen din membrul drept este un termen de suprafață, care, în comparație cu contribuția termenilor de volum, aduce pentru sistemele termodinamice macroscopice o contribuție neglijabilă. Vom avea deci

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2}} = \beta\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2} \tag{IV.38}$$

și energia liberă (IV.37) devine

$$F = F_{cl} + \frac{h^2}{24(k\pi)^2} = \sum\frac{1}{m_k}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)^2}. \tag{IV.39}$$

Se observă că am obținut o corecție a energiei libere prin termeni ce depind de interacțiunea între particule. Mai precis, corecția, esențial nenegativă, este constituită din suma mediilor pătratelor forțelor exercitate asupra fiecărei particule în parte, raportate la masele particulelor respective și înmulțite cu un coeficient fenomenologic.

Din specificul procedeului utilizat este limpede că trecerea la aproximații superioare sau la studiul sistemelor de particule identice este greoaie și neinteresantă. Este însă util să remarcăm că chiar această aproximație grosieră poate fi folosită, de exemplu, la ameliorarea distribuției maxwelliene a impulsurilor unui sistem de particule. După cum am arătat în capitolul III, distribuția probabilităților impulsurilor se poate obține din

$$dw_p = C\,dp \int I\,dq \tag{IV.40}$$

unde dp și dq simbolizează mărimi cunoscute. Reluînd expresia (IV.26) pentru I, unde Ψ este dezvoltat în serie ca în (IV.29), obținem în ordinul doi

$$dw_p = Ce^{-\beta\sum\frac{p_k^2}{2m_k}}\,dp \int (1+\hbar\Psi_1+\hbar^2\Psi_2)\,e^{-\beta U}\,dq. \tag{IV.41}$$

Observînd din (IV.31) că Ψ_1 conține termeni de tipul $\frac{\partial U}{\partial q_k}$ și că prin integrare obținem

$$\hbar_1\int \Psi_1 e^{-\beta U}\,dq = -\frac{i\beta^2\hbar}{2}\int\frac{\partial U}{\partial q_k}\,e^{-\beta U}\,dq = -\frac{i\beta^2\hbar}{2}\sum\frac{p_k}{m_k}\,e^{-\beta U}\Big|$$

adică termeni de suprafață, este evident că acest termen poate fi neglijat în comparație cu termenii de volum. Vom avea deci

$$dw_p = Ce^{-\beta\sum\frac{p_k^2}{2m_k}}\,dp \int (1+\hbar^2\Psi_2)\,e^{-\beta U}\,dq. \tag{IV.42}$$

Cel de-a treilea și cel de-al patrulea termen din expresia Ψ_2 din (IV.31) nu conțin impulsuri și, deci, prin integrare conduc la termeni constanți mici, neglijabili în raport cu unitatea și care nu aduc o modificare esențială a formulei (IV.42). Înmulțind partea dreaptă a expresiei (IV.42) cu constanta de normare $\int e^{-\beta U}\,dq$, obținem

$$dw = C'e^{-\beta\sum\frac{p_i^2}{2m_i}}\left[1-\frac{\beta^4}{8}\sum_k\sum_l\frac{p_kp_l}{m_km_l}\overline{\frac{\partial U}{\partial q_k}\frac{\partial U}{\partial q_l}}+\right.$$

$$\left.+\hbar\frac{\beta^3}{6}\sum_k\sum_l\frac{p_kp_l}{m_km_l}\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k\partial q_l}}\right]dp. \tag{IV.43}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR IBR

Deci C' este o nouă constantă în care a fost inclus factorul menționat. Ținînd cont de faptul că și pentru derivatele parțiale ale funcției de ordinul doi mixte se pot scrie relații de tipul (IV.38), adică

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_k \partial q_l}} = \beta \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k} \frac{\partial U}{\partial q_l}} \tag{IV.44}$$

obținem

$$dw_p = C' e^{-\beta \sum \frac{p_k^2}{2m_k}} \left[1 + \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_k \sum_l \frac{p_k p_l}{m_k m_l} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k} \frac{\partial U}{\partial q_l}} \right] dp \tag{IV.45}$$

sau, în aceeași aproximație,

$$dw_p = C' e^{\left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum \frac{p_k^2}{2m_k} - \frac{\hbar^2}{24 (kT)^2} \sum_k \sum_l \frac{p_k p_l}{m_k m_l} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k} \frac{\partial U}{\partial q_l}} \right] \right\}} dp. \tag{IV.46}$$

Este vizibil că distribuția (IV.46) este o distribuție Maxwell „corijată", Forma pătratică de la exponent poate fi adusă printr-o schimbare de variabilă liniară de jacobian nenul la forma canonică. Aceasta înseamnă, de fapt, că avem de-a face cu o modificare a valorii temperaturii sistemului. Pentru a surprinde mai bine această idee să trecem la calculul distribuției de probabilitate pentru un anume impuls p_l. Aceasta se obține integrînd asupra tuturor celorlalte impulsuri $k \neq l$. Se vede din (IV.45) că integralele cu $p_m p_k$ $(k \neq m)$ dau o contribuție nulă. Integralele pentru termenii p_k^2 $(l \neq k)$ dau o contribuție constantă neglijabilă în raport cu unitatea. Ne rămîne în definitiv

$$dw_{p_k} = C'' e^{\left\{ -\frac{p_k^2}{2m_k} \left[1 - \frac{\hbar^2}{12 (kT)^2 m_k} \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^2 \right] \right\}} dp_k. \tag{IV.47}$$

Notînd acum

$$T_{ef} = T + \frac{\hbar^2}{2m_k (kT)^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^2$$

obținem

$$dw_{p_l} = C'' e^{-\frac{p_l^2}{2m_l kT_{ef}}} dp_k.$$

Calculul funcției de distribuție pentru coordonate este chiar mai simplu și folosește aceleași observații ca la obținerea valorii medii $\overline{\Psi}_2$. Avem în definitiv

$$dw_q = C e^{-\beta U} \left[1 + \frac{\hbar^2 \beta^2}{24} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)^2 - \frac{\hbar^2 \beta^2}{12} \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_k^2} \right] dq \tag{IV.48}$$

ceea ce conduce la legea de distribuție „corijată" a lui Boltzmann

$$dw_q = C e^{-\frac{1}{kT} \left[U - \frac{\hbar^2}{24 (kT)^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{12 kT} \sum \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right]} dq. \tag{IV.49}$$

Expresiile (IV.46) și IV.49) pot fi folosite cu rezultate bune în calcule practice.

IV.4. REZOLVAREA ECUAȚIEI BLOCH CU TEHNICA FUNCȚIILOR GREEN

Să ne reîntoarcem acum la ecuația lui Bloch pentru operatorul $\hat{\rho}(\beta)$

$$\hat{H}\hat{\rho}(\beta) + \frac{\partial \hat{\rho}(\beta)}{\partial t} = 0 \tag{IV.17}$$

cu condiția la „frontieră" $\hat{\rho}(0) = 1$. În cele ce urmează vom prezenta o metodă de rezolvare iterativă a acestei ecuații bazată pe tehnici moderne inspirate de teoria cuantică a cîmpurilor.

Să presupunem că putem scrie hamiltonianul sub forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{IV.50}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul „neperturbat" pentru care știm a calcula operatorul de densitate

$$\hat{\rho}_0 = e^{-\beta \hat{H}_0} \tag{IV.51}$$

iar $\hat{H}$ este perturbația. Atunci $\hat{\rho}(\beta)$ este soluția ecuației integrale

$$\hat{\rho}(\beta) = \hat{\rho}_0(\beta) - \int_0^\beta d\beta' \cdot \hat{\rho}_0(\beta')\, \hat{H}'\, \hat{\rho}(\beta - \beta'). \tag{IV.52}$$

Echivalența ecuației integrale (IV.52) cu ecuația diferențială (IV.17) cu condiția la frontieră (IV.18) se poate arăta foarte simplu, deoarece $\hat{\rho}$ definit de (IV.52) satisface ecuația diferențială (IV.17) și condiția la frontieră (IV.18) și atunci, din teorema de unicitate a soluției ecuațiilor diferențiale, rezultă că $\hat{\rho}(\beta)$ definit de (IV.52) este tocmai cel căutat. Într-o reprezentare de coordonate ecuația (IV.52) devine

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \rho_0(\vec{q}, \vec{q}') - \int_0^\beta d\beta' \int d\vec{q}'' \cdot \rho(\vec{q}', \vec{q}'', \beta) H'(\vec{q}') \cdot \rho(\vec{q}'', \vec{q}, \beta - \beta'). \tag{IV.53}$$

Am notat aici

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \sum_n \varphi_n^*(\vec{q}')\, e^{-\beta \hat{H}}\, \varphi_n(\vec{q}) \tag{IV.53'}$$

unde $\varphi_n(\vec{q})$ reprezintă o bază ortonormată.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Fie ecuația integrală

$$u(\vec{q}_2, \beta_2) = \int K(\vec{q}_2, \beta_2 | \vec{q}_1, \beta_1)\, u(\vec{q}_1, \beta_1)\, dq_1 \tag{IV.54}$$

cu sîmburele (nucleul)

$$K(\vec{q}_2, \beta_2 | q_1, \beta_1) = K(2|1). \tag{IV.55}$$

Dacă $u(\vec{q}_1, \beta_2)$ satisface ecuația lui Bloch

$$\frac{\partial u}{\partial \beta_2} + \hat{H} u = 0 \tag{IV.56}$$

atunci $K(2|1)$ este funcția Green a ecuației Bloch (IV.56). Sîmburele $K(2|1)$ satisface ecuația diferențială

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta_2} + \hat{H}(2)\right] K(2|1) = \delta(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)\, \delta(\beta_2 - \beta_1) \tag{IV.57}$$

lucru ce se poate verifica direct prin introducerea funcției u, definită în (IV.54), în ecuația (IV.56), avînd în vedere că $H(2)$ nu depinde de variabila în raport cu care se efectuează integrarea în (IV.54) și presupunînd asigurate unele cerințe de convergență.

Notînd cu E_n șirul valorilor proprii ale ecuației „staționare"

$$\hat{H}(2) \Psi_n(\vec{q}_2) = E_n \Psi_n(\vec{q}_2) \tag{IV.58}$$

se poate verifica direct că sîmburele ecuației integrale (IV.54) se poate scrie sub forma

$$K(2|1) = \Theta(\beta_2 - \beta_1) \sum_n \Psi_n^*(\vec{q}_2)\, \Psi_n(\vec{q}_1)\, e^{-E_n(\beta_2 - \beta_1)} \tag{IV.59}$$

unde $\Theta(\beta_2 - \beta_1)$ este funcția lui Heaviside definită ca

$$\begin{aligned} \Theta(\beta_2 - \beta_1) &= 1 \quad \text{pentru} \quad \beta_2 > \beta_1 \\ \Theta(\beta_2 - \beta_1) &= 0 \quad \text{pentru} \quad \beta_2 < \beta_1. \end{aligned} \tag{IV.60}$$

Am presupus că funcția $u(\vec{q}_2, \beta_2)$ poate fi reprezentată prin seria

$$u(\vec{q}_2, \beta_2) = \sum_n e^{-(\beta_2 - \beta_1)E_n} a_n \Psi_n(\vec{q}_2) \tag{IV.61}$$

unde

$$a_n = \int \Psi_n^*(\vec{q}_1)\, u(\vec{q}_1, \beta_1)\, dq_1. \tag{IV.62}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Simburele $K(2|1)$ se mai numește și *propagator*. Reîntorcîndu-ne la definiția (IV.9) dată funcției de partiție este limpede, comparînd-o cu (IV.59), că ea poate fi scrisă sub forma

$$Z = \int K(\vec{q}, \beta | \vec{q}, 0)\, \mathrm{d}q. \tag{IV.62}$$

Prin urmare, cunoașterea propagatorului reduce calculul funcției de partiție la efectuarea unei integrale în spațiul configurațiilor. Semnificația propagatorului $K(\vec{q}_2, \beta_2 | \vec{q}_1, \beta_1)$ este foarte sugestivă. El poate fi înțeles ca probabilitatea ca un sistem în configurația $\vec{q}_1$ la temperatura $\frac{k}{\beta_1}$ să ajungă în configurația $\vec{q}_2$ prin (răcire) încălzire lentă la temperatura $\frac{k}{\beta_2}$. Propagatorul care intervine în (IV.62) se interpretează atunci ca probabilitatea ca un sistem în configurația $\vec{q}$ la temperatură infinită să ajungă în aceeași configurație prin răcirea lentă la temperatura $\frac{k}{\beta}$. Funcția de partiție mediază un asemenea proces pentru toate configurațiile posibile. În același context se poate interpreta propagatorul $K(\vec{q}_2, \beta | \vec{q}_1, 0)$ și ca matrice de densitate (pînă la un factor constant) în reprezentarea q.

Să aplicăm acum metodele teoriei perturbațiilor pentru a obține reprezentarea integrală a perturbatorului. Vom scrie ca mai înainte (IV.50)

$$\hat{H} = \hat{H} + \hat{H}' \tag{IV.50}$$

și vom scrie și propagatorul $K(2|1)$ ca o sumă de doi propagatori

$$K(2|1) = K_0(2|1) + K_I(2|1) \tag{IV.63}$$

unde vom presupune că $K_0(2|1)$ este propagatorul pentru hamiltonianul neperturbat și satisface, deci, ecuația diferențială

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta_2} + H_0(2)\right] K_0(2|1) = \delta(\vec{q}_2 - \vec{q}_1)\, \delta(\beta_2 - \beta_1). \tag{IV.64}$$

Din (IV.57) și (IV.63) rezultă că $K_I(2|1)$ satisface ecuația diferențială neomogenă

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta_2} + H_0(2)\right] K_I(2|1) = -H'(2)\, K(2|1). \tag{IV.65}$$

Soluția formală a acestei ecuații este, deci, după cum se poate verifica prin substituție directă

$$K_I(2|1) = -\int_{\beta_1}^{\beta_2} K_0(2|3)\, H'(3)\, K(3|1)\, \mathrm{d}q_3\, \mathrm{d}\beta_3.$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reîntorcîndu-ne la (IV.63) avem, în final

$$K(2|1) = K_0(2|1) - \int_{\beta_2}^{\beta_1} d\beta_3 \int d\vec{q}_2 \cdot K_0(2|3)\, H'(3)\, K(3|1). \quad \text{(IV.66)}$$

Luarea în considerare a condițiilor cuantice de simetrie pentru sistemele de particule identice nu comportă dificultăți deosebite. Într-adevăr, putem ține seamă de condițiile de simetrie fie după rezolvarea (aproximativă) a ecuației lui Bloch, fie introducînd de la început în expresia (IV.9) a funcției de partiție funcții simetrizate.

Pentru a sesiza mai ușor drumul ce-l avem de urmat, să revenim la definiția (IV.53') dată matricei de densitate în reprezentarea de coordonate. Notînd

$$u_n(\beta, \vec{q}) = e^{-\beta \hat{H}}\, \varphi_n(\vec{q}) \quad \text{(IV.67)}$$

unde $\varphi_n(q)$ este o bază ortonormată nesimetrizată, vedem că matricea de densitate poate fi scrisă

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \sum_n u_n^*(0, \vec{q}')\, u_n(\beta, \vec{q}) \quad \text{(IV.68)}$$

iar u_n satisfac o ecuație de tip Bloch

$$\hat{H}u + \frac{\partial u}{\partial \beta} = 0 \quad \text{(IV.69)}$$

cu condiția la frontieră

$$u_n(0, \vec{q}) = \varphi_n(\vec{q}). \quad \text{(IV.70)}$$

Notînd acum prin $\chi(\hat{P})$ o funcție de undă simetrizată (aici $\hat{P}$ este operatorul de permutare) și prin $v(\hat{P})$ expresia

$$v(\hat{P}) = e^{-\beta \hat{H}}\, \chi(\hat{P}) \quad \text{(IV.71)}$$

se vede că $v(\hat{P})$ satisface tot o ecuație de tip Bloch

$$\hat{H}v + \frac{\partial v}{\partial \beta} = 0 \quad \text{(IV.72)}$$

cu condiția la frontieră

$$(v(\hat{P}))_{\beta=0} = \chi(\hat{P}). \quad \text{(IV.73)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (IV.73) poate fi rezolvată numai prin metode interative. Alegerea parametrului mic după care se face dezvoltarea în serie de puteri depinde de condițiile în care se află sistemul. La temperaturi mari este avantajos să se efectueze o dezvoltare în serie după puterile constantei lui Planck sau ale lungimii de undă termice de Broglie. Această abordare care în esență este asemănătoare cu cea a lui Wigner, Gropper și Uhlenbeck, ne va permite să înțelegem semnificația aproximației semiclasice. Această metodă este improprie la temperaturi joase deoarece există suficiente dubii asupra convergenței procedeului.

La temperaturi joase se utilizează o dezvoltare în serie de constanta de interacție, care este proporțională cu raza medie a particulelor în unități Rydberg. Aceasta din urmă se definește ca

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{V}{N} \tag{IV.74}$$

unde V este volumul sistemului și N este numărul de particule ale acestuia.

Există și o metodă de rezolvare care ocupă un loc intermediar față de cele două menționate mai sus și care nu este alta decît metoda de mai jos.

IV.5. APROXIMAȚIA SEMICLASICĂ CU FUNCȚII SIMETRIZATE

Studiul diferitelor metode de rezolvare a ecuației lui Bloch a constituit un subiect de lucru pentru un foarte mare număr de personalități remarcabile ale fizicii contemporane. Este suficient să amintim numele lui Wigner, Kirkwood, T.D. Lee și Yang, Uhlenbeck etc. Au fost elaborate metode ingenioase de lucru și au fost rezolvate unele pobleme practice de maximă importanță. În acest paragraf vom prezenta metoda de rezolvare iterativă a ecuației lui Bloch elaborată de Kirkwood. Această metodă prezintă particularitatea importantă că în definiția matricei de densitate se folosesc de la început funcții de undă simetrizate.

Vom alege, deci, funcția v (vezi IV.71) sub forma

$$v = w\chi(\hat{P})\, e^{-\beta H(\vec{p}\cdot\vec{q})} \tag{IV.75}$$

unde

$$H(\vec{p},\vec{q}) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}) \tag{IV.76}$$

este hamiltonianul clasic, w este funcția necunoscută, iar $\chi(\hat{P})$ este o bază simetrizată ortogonală. În cele ce urmează, vom folosi baza furnizată de

funcțiile proprii ale impulsului. Cu alte cuvinte vom putea scrie

$$\chi(\hat{P}) = e^{\frac{i\hat{P}\vec{p}\cdot\vec{q}}{\hbar}} \tag{IV.77}$$

unde $\hat{P}$ este operatorul de permutare pentru coordonatele $\vec{q}_i$ ale particulelor.

Ecuația lui Bloch devine acum

$$\hat{H}[w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta H}] - w\chi(\hat{P})\,He^{-\beta H} + \chi(\hat{P})\,e^{-\beta H}\frac{\partial w}{\partial \beta} = 0. \tag{IV.78}$$

Scriind acum

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \hat{U} = \hat{H}_0 + \hat{U} \tag{IV.79}$$

unde ∇_i este operatorul nabla pentru coordonatele particulei i, obținem

$$\hat{H}_0[w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta H}] + \hat{U}w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta H} - \hat{U}w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta H} -$$

$$- w\chi(\hat{P})\sum\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}e^{-\beta H} + \chi(\hat{P})\,e^{-\beta H}\frac{\partial w}{\partial \beta} = 0. \tag{IV.80}$$

Deoarece $\hat{H}_0$ acționează doar asupra coordonatelor, este evident că $e^{-\beta\sum_i \frac{p_i^2}{2m}}$ se poate scoate factor comun și deoarece nu se anulează niciodată, putem să simplificăm cu el expresia (IV.80). Obținem astfel

$$\hat{H}_0[w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta U}] - w\chi(\hat{P})\sum\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}e^{-\beta U} + \chi(\hat{P})\,e^{-\beta U}\frac{\partial w}{\partial \beta} = 0. \tag{IV.81}$$

Aplicînd efectiv operatorul $\hat{H}_0$ obținem

$$\hat{H}_0[w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta U}] = -\frac{\hbar^2}{2m}[\chi(\hat{P})\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 e^{-\beta U} +$$

$$+ 2\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\chi(\hat{P})\,\nabla_i e^{-\beta U}w + e^{-\beta U}w\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2\chi(\hat{P}). \tag{IV.82}$$

Ținînd cont de forma (IV.77) a funcției simetrizate vom avea în continuare

$$-ih\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\chi(\hat{P})\cdot\nabla_i = \chi(\hat{P})\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\nabla_i\right) \tag{IV.83}$$

BCU IAȘI / CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

și

$$H_0\chi(\hat{P}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2\chi(\hat{P}) = \sum\frac{\vec{p}_i^2}{2m}\chi(\hat{P}) \qquad \text{(IV.84)}$$

(în (IV.84) s-a ținut cont de condiția de semiclasicitate $\lambda \ll L$, λ fiind lungimea de undă termică de Broglie și L latura cubului în care este închis sistemul). Vom putea deci scrie

$$\hat{H}_0[w\chi(\hat{P})\,e^{-\beta U}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\chi(\hat{P})\sum_{i=1}^{N}\Delta_i\,e^{-\beta U}\,w -$$

$$-\frac{i\hbar}{m}\chi(\hat{P})\left[\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\nabla_i\,e^{-\beta U}\,w\right] + e^{-\beta U}\,w\sum\frac{\vec{p}_i^2}{2m}\chi(\hat{P}). \qquad \text{(IV.85)}$$

În acest mod, ecuația diferențială pentru w ia forma

$$\frac{\partial w}{\partial\beta} = e^{-\beta U}\left[\frac{i\hbar}{m}(\hat{P}\sum\vec{p}_i\nabla_i\,e^{-\beta U}\,w) + \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2\,e^{-\beta U}\,w\right] = 0 \qquad \text{(IV.86)}$$

cu condiția la frontieră $(w)_{\beta=0} = 1$. Această ecuație este corespondentul simetrizat al ecuației (IV.27).

Ecuației (IV.86) cu condiția la frontieră corespunzătoare îi este echivalentă ecuația integrală

$$w = 1 + \frac{i\hbar}{m}\int_0^{\beta}e^{Ut}\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\nabla_i^2\,e^{-Ut}\,w\right)\mathrm{d}t +$$

$$+\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^{\beta}e^{Ut}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2(e^{-Ut}\,w)\mathrm{d}t. \qquad \text{(IV.87)}$$

Analog soluției (IV.29), vom căuta și aici soluția sub forma

$$w = \sum_{n=0}^{\infty}\hbar^n\,w_n. \qquad \text{(IV.88)}$$

Obținem astfel

$$w_0 = 1 \qquad \text{(IV.89)}$$

$$w_1 = -\frac{i\beta^2}{2m}\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\nabla_i U\right) \qquad \text{(IV.90)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$w_2 = -\frac{1}{2m}\left\{\frac{\beta^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 U - \frac{\beta^3}{3}\left[\sum_{i=1}^{N}(\nabla_i U)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{m}\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\nabla_i\right)^2 U\right] + \frac{\beta^4}{4m}\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\nabla_i U\right)^2\right\}. \qquad \text{(IV.91)}$$

Relația generală de recurență este

$$w_n = \frac{1}{m}\int_0^\beta e^{Ut}\left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i(e^{Ut}w_{n-2}) + i\left(\hat{P}\sum_{i=1}^{N}p_i\cdot\nabla_i e^{-Ut}w_{n-1}\right)\right]dt. \qquad \text{(IV.92)}$$

Vom avea deci pentru v expresia

$$v = \chi(\hat{P})\, e^{-\beta H}\sum_{n=0}^{\infty}\hbar^2 w_n(\hat{P}, \beta). \qquad \text{(IV.93)}$$

Dacă normăm funcțiile de undă simetrizate (IV.77) obținem pentru funcția de partiție

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{1}{(N!)^2}\iint e^{-\beta H}\sum_{\hat{P}'}\sum_{\hat{P}}(\pm 1)^{|P'|+|P|}\times$$

$$\times\, e^{\frac{i(\hat{P}-\hat{P}')\vec{p}\cdot\vec{q}}{\hbar}}\sum_{n=0}^{\infty}\hbar^n w_n(\hat{P}, \beta)\, d\vec{q}\, d\vec{p} \qquad \text{(IV.94)}$$

unde semnul + corespunde bosonilor și semnul — fermionilor și unde $|P|$ este numărul de transpuneri ce corespund permutării $\hat{P}$.

Însumarea pe permutări se face din aproape în aproape. Astfel, prima etapă este cea a însumării pentru aceeași permutare (adică $\hat{P} = \hat{P}'$). Numărul termenilor este, evident, $N!$, iar factorul $e^{\frac{i(\hat{P}-\hat{P}')\vec{p}\cdot\vec{q}}{\hbar}}$ dispare fiind egal cu unitatea. Avînd în vedere faptul că $H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q})$ este simetric în impulsuri, toți termenii dau aceeași contribuție atunci cînd se face integrala după impulsuri. În acest caz $w_n(\hat{P}, \beta)$ se referă la permutarea identică și-i vom nota prin w_n. Prin urmare, primul termen al sumei este

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\iint e^{-\beta H}\sum_{n=0}^{\infty}\hbar^n w_n\, d\vec{p}\, d\vec{q}. \qquad \text{(IV.95)}$$

Pasul următor constă în evaluarea sumei de stare atunci cînd $\hat{P}$ și $\hat{P}'$ diferă prin permutarea a două particule. În exponențiala cu permutări vor rămîne numai coordonatele și impulsurile celor două particule permutate.

Pentru o pereche dată, k, l, de particule există următoarele variante ale operatorilor $\hat{P}$ și $\hat{P}'$

$$\left.\begin{array}{cc} \hat{P} & \hat{P}' \\ \vec{p}_k\,\vec{q}_k & \vec{p}_k\,\vec{q}_l \\ \vec{p}_l\,\vec{q}_l & \vec{p}_l\,\vec{q}_k \end{array}\right\}(A) \quad \text{și} \quad \left.\begin{array}{cc} \hat{P} & \hat{P}' \\ \vec{p}_k\,\vec{q}_l & \vec{p}_k\,\vec{q}_k \\ \vec{p}_l\,\vec{q}_k & \vec{p}_l\,\vec{q}_l \end{array}\right\}(B). \tag{IV.96}$$

Celor două cazuri (A) și (B) le corespund funcții $w_n(\hat{P}, \beta)$ diferite. Le vom nota $w_n(k,l)$ și $w_n(l,k)$. Vom avea deci

$$Z_1 = \pm \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot 2\cdot (N!)^2} \sum_{j\neq l} \iint e^{-\beta H} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_k-\vec{p}_l)(\vec{q}_k-\vec{q}_l)} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n(k,l) + e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_k-\vec{p}_l)(\vec{q}_k-\vec{q}_l)} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n(l,k) \right\} d\vec{q}\, d\vec{p} \tag{IV.97}$$

semnul + corespunzînd statisticii Bose-Einstein, iar semnul — statisticii Fermi-Dirac. În același mod se poate continua oricît vrem de departe procedeul de însumare după permutări. Notînd

$$\vec{r}_{kl} = \vec{r}_k - \vec{r}_l \tag{IV.98}$$

integrînd asupra impulsurilor și rămînînd la termeni de gradul doi în $\hbar$, obținem

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int e^{-\beta U} \left\{ \left[1 - \frac{\hbar^2\beta^2}{12m} \sum_{i=0}^{N} \left(\nabla_i^2 U - \frac{\beta}{2} (\nabla_i U)^2 \right) + \cdots \right] \pm \right.$$

$$\left. \pm \frac{1}{N!} \sum_{k\neq l} e^{-\frac{m\vec{r}_{kl}^2}{\beta\hbar^2}} \left[1 + \frac{\beta}{2} \vec{r}_{kl}(\nabla_k U - \nabla_l U) + \cdots \right] \right\} d\vec{q}. \tag{IV.99}$$

Am utilizat aici lungimea de undă termică de Broglie, definită în paragrafele anterioare. La limita temperaturilor mari avem

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \iint e^{-\frac{H(\vec{p},\vec{q})}{kT}} d\Gamma + O(\lambda^2). \tag{IV.100}$$

Se observă că la limita $\lambda \to 0$ expresia cuantică tinde asimptotic spre expresia clasică cunoscută. Expresia (IV.99) pentru funcția de partiție joacă un rol deosebit în fizica statistică a particulelor identice.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.6. APROXIMAȚIA TEMPERATURILOR COBORÎTE

Studiul sistemelor de particule identice la temperaturi coborîte, deci atunci cînd raza medie a fiecărei particule definită, de (IV.74), este foarte mică, a fost inițiat în anul 1952 de H.S. Green și se bazează într-o imensă măsură pe tehnicile de lucru elaborate în cadrul teoriei cuantice a cîmpurilor. În cele ce urmează nu vom face altceva decît să schițăm tema și metodele de lucru.

Vom presupune, ca mai înainte, că avem

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{IV.101}$$

unde

$$\hat{H}_0 = -\hbar^2 \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \tag{IV.102}$$

și

$$\hat{H}' = \hat{U}(\hat{q}) = \sum_{i<j} \hat{u}_{ij} \tag{IV.103}$$

unde vom presupune că $\hat{u}_{ij}$ depinde doar de distanța relativă $\hat{r}_{ij} = \hat{q}_i - \hat{q}_j$ dintre particulele i și j. Scriind din nou ecuația integrală pentru operatorul de densitate, avem

$$\hat{\rho}(\beta) = \hat{\rho}_0(\beta) - \int_0^\beta d\beta' \cdot \hat{\rho}_0(\beta')\, \hat{H}'\, \hat{\rho}(\beta - \beta') =$$

$$= \rho_0(\beta) - \int_0^\beta d\beta' \cdot \hat{\rho}(\beta')\, \hat{H}' \hat{\rho}_0(\beta - \beta'). \tag{IV.104}$$

Introducînd notația prescurtată

$$(A, B) = \int_0^\beta d\beta' \cdot A(\beta')\, B(\beta - \beta') = \int_0^\beta d\beta' \cdot A(\beta - \beta')\, B(\beta') \tag{IV.105}$$

și observînd că

$$(A, (B, C)) = ((A, B), C) = (A, B, C) \tag{IV.106}$$

avem

$$(A, B) = \int_0^\beta d\beta_1 \cdot A(\beta - \beta_1)\, B(\beta_1) \tag{IV.107}$$

$$(A, B, C) = \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \cdot A(\beta - \beta_1)\, B(\beta - \beta_1)\, B(\beta_1 - \beta_2)\, C(\beta_2) \tag{IV.108}$$

$$(A_1, A_2, \ldots, A_n) = \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \cdots \int_0^{\beta_{n-2}} d\beta_{n-1} \times$$

$$\times A_1(\beta - \beta_1)\, A_2(\beta_1 - \beta_2) \cdots A_n(\beta_{n-1}). \tag{IV.109}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul nostru ecuația (IV.104) devine

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + (\hat{\rho}_0, (-\hat{H}')\,\hat{\rho}). \tag{IV.110}$$

Iterînd, obținem

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + (\hat{\rho}_0, (-\hat{H}')\,\hat{\rho}_0) + (\hat{\rho}_0, (-\hat{H}')\,\hat{\rho}_0, (-\hat{H}')\,\hat{\rho}_0) + \cdots \tag{IV.111}$$

sau în reprezentarea de coordonate avem

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \rho_0(\vec{q}, \vec{q}') - \int_0^{\beta} d\beta_1 \int d\vec{q}'' \cdot \rho_0(\vec{q}', \vec{q}'', \beta - \beta_1)\, \hat{H}'(\vec{q}'') \times$$

$$\times\, \hat{q}_0(\vec{q}'', \vec{q}, \beta) + \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \int d\vec{q}'' \int d\vec{q}'''\, \hat{\rho}_0\,(\vec{q}', \vec{q}'', \beta - \beta_1) \times$$

$$\times\, \hat{H}'(\vec{q}'')\, \hat{\rho}_0(\vec{q}'', \vec{q}''', \beta_1 - \beta_2)\, \hat{H}'(\vec{q}''')\, \hat{\rho}_0(\vec{q}''', \vec{q}, \beta_2) \cdots \tag{IV.112}$$

Problema centrală este acum evaluarea progresivă a termenilor sumei (IV.112). Folosind din nou funcțiile proprii ale particulei libere se observă că în conformitate cu (IV.59)

$$\rho_0(\vec{q}, \vec{q}') = \prod_{i=1}^{N} \Theta(\beta) \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\beta\right)^{-3/2} e^{-\frac{2m}{\hbar^2\beta}(\vec{q}_i' - \vec{q}_i)^2} \tag{IV.113}$$

sau notînd

$$g(\vec{q}_i', \beta' \mid \vec{q}_i, \beta) = \Theta(\beta' - \beta)\left[\frac{2\pi\hbar^2}{m}(\beta' - \beta)\right]^{-3/2} e^{-\frac{2m}{\hbar}\frac{(\vec{q}_i' - \vec{q}_i)}{(\beta' - \beta)}} \tag{IV.114}$$

avem

$$\rho_0(\vec{q}, \vec{q}') = K(\vec{q}', \beta \mid \vec{q}, 0) = \sum_{i=1}^{N} g(\vec{q}_i', \beta \mid \vec{q}_i, 0). \tag{IV.115}$$

Atunci g este propagatorul unei particule libere și reprezintă densitatea de probabilitate ca o particulă din starea $\vec{q}_i$ și la temperatura $\frac{k}{\beta}$ să fie adusă, prin răcirea lentă a sistemului, la temperatura $\frac{k}{\beta'}$, în starea $\vec{q}_i'$. Notînd prescurtat

$$g(q_i, \beta' \mid q_i, \beta) = g(1', \beta' \mid 1, \beta) \tag{IV.116}$$

și introducînd simbolul

$$g(\vec{q}_i, \beta' \mid \vec{q}_i, \beta) = \Big|_{\vec{q}_i\,\beta}^{\vec{q}_i'\,\beta'} \tag{IV.117}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru linia de particulă, precum și simbolul

$$u_{1\cdot 2\cdot} = u(|\vec{q}_1^{\,*} - \vec{q}_2^{\,*}|) \tag{IV.118}$$

pentru interacție, obținem pentru primul termen din (IV.112)

$$\int_{\beta}^{\beta'} d\beta_1 \iint d\vec{q}_1^{\,*}\, d\vec{q}_2^{\,*}\, g(1', \beta' | 1^*, \beta_1)\, g(2', \beta' | 2^*, \beta_1)\, (-u_{1\cdot 2\cdot}) \times$$

$$\times g(1^*, \beta_1 | 1, \beta)\, g(2^*, \beta_1 | 2, \beta) = \begin{array}{c|c|c} 1' & & 2'\beta' \\ 1^* & \text{———} & 2^*\beta_1 \\ 1 & & 2\beta \end{array} \tag{IV.119}$$

Această schemă se generalizează ușor la interacții multiple și avem evident

$$\int_{\beta}^{\beta'} d\beta_2 \int_{\beta}^{\beta_1} d\beta_1 \iiiint d\vec{q}_2^{\,*}\, d\vec{q}_1^{\,*}\, d\vec{q}_2^{\,**}\, d\vec{q}_1^{\,**} g(1', \beta' | 1^{**}, \beta_2) \times$$

$$\times g(2', \beta' | 2^{**}, \beta_2)\, (-u_{1\cdot\cdot 2\cdot\cdot})\, g(1^{**}, \beta_2 | 1^*, \beta_1) \times$$

$$\times g(2^{**}, \beta_2 | 2^*, \beta_1)\, (-u_{1\cdot 2\cdot})\, g(1^*, \beta_1 | 1, \beta)\, g(2^*, \beta_1 | 2, \beta) =$$

$$= \begin{array}{c|c|c} 1' & & 2'\beta' \\ 1^{**} & \text{———} & 2^{**}\beta_2 \\ 1 & \text{———} & 2^*\beta_1 \\ 1 & & 2\beta \end{array} \tag{IV.120}$$

Pentru interacția a trei particule obținem diagrame de tipul $\begin{array}{|c|c|} \text{—} & \\ & \text{—} \end{array}$ și deoarece ordinea de integrare în raport cu β este importantă, avem evident

$$\begin{array}{|c|c|} \text{———} & \\ & \text{———} \end{array} \neq \begin{array}{|c|c|} & \text{———} \\ \text{———} & \end{array} \tag{IV.121}$$

Mergînd mai departe cu procedeul de iterație putem obține diagrame de ordin superior $4, 5, \ldots, n$. Avînd însă în vedere că energia potențială de interacție este mică, pe măsura creșterii ordinului de iterație contribuția termenilor superiori scade.

Folosirea diagramelor nu constituie un scop în sine și nici nu înlocuiește evaluarea analitică a integralelor. Avantajul folosirii acestora constă în posibilitatea vizualizării programului de iterație precum și în faptul că pentru un anumit tip de interacție se pot calcula o dată pentru totdeauna

11 – c. 297

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresiile analitice corespunzătoare diferitelor diagrame și astfel, în diferitele aplicații concrete, pot fi folosite respectivele rezultate generale.

Calculul efectiv al diferitelor diagrame necesită explicitarea expresiei energiei de interacție între particule. Dacă, așa cum am făcut mai sus, vom presupune că forțele interparticulă sînt centrale și că există interacții binare, atunci calculul matricei de densitate se simplifică simțitor. Pentru a urmări mai ușor argumentarea, vom scrie ecuația iterativă pentru operatorul de densitate în reprezentarea de coordonate. Avem

$$\rho(\vec{q}, \vec{q}') = \rho_0(\vec{q}, \vec{q}') - \int_0^\beta d\beta_1 \int d\vec{q}'' \, \rho_0(\vec{q}', \vec{q}'', \beta - \beta_1) \hat{H}'(\vec{q}'') \rho_0(\vec{q}'', \vec{q}, \beta) +$$

$$+ \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \int d\vec{q}'' \int d\vec{q}''' \, \rho_0(\vec{q}', \vec{q}'', \beta - \beta_1) \hat{H}'(\vec{q}'') \times$$

$$\times \rho_0(\vec{q}'', \vec{q}''', \beta_1 - \beta_2) \hat{H}'(\vec{q}''') \rho_0(\vec{q}''', \vec{q}, \beta_2) \ldots\ldots \quad \text{(IV.122)}$$

Urmînd o metodă sugerată de Lee și Yang și concretizată de Siegert și Teramoto, vom observa că alegerea termenului de ordinul zero în procesul de iterație a operatorului de densitate nu este unică iar folosirea expresiei

$$\hat{\rho}_0 = e^{-\beta \hat{H}_0} \quad \text{(IV.123)}$$

este dictată de argumente de simplitate. Singura cerință impusă operatorului de densitate în aproximația de ordin zero era aceea de a satisface ecuația Bloch cu condițiile corespunzătoare la frontieră. Este evident că și operatorul

$$\hat{\rho}_\lambda = e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{u}_\lambda)} \quad \text{(IV.124)}$$

unde $\hat{u}_\lambda$ este energia de interacție a perechii λ de particule, satisface această cerință și, astfel, vom putea scrie simbolic ecuația integrală pentru $\hat{\rho}$ sub forma

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_\lambda + (\hat{\rho}_\lambda, -(\hat{H} - \hat{H}_0 - \hat{u}_\lambda)\hat{\rho}). \quad \text{(IV.125)}$$

Aici, așa cum am convenit, $\hat{H}$ reprezintă hamiltonianul sistemului, iar $\hat{H}_0 = -\sum \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2$. Expresia (IV.125) poate fi scrisă sub forma

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_\lambda + \sum_\alpha{}' (\hat{\rho}_\lambda, -\hat{u}_\alpha \hat{\rho}) \quad \text{(IV.126)}$$

unde am utilizat accentul la sumă pentru a indica faptul că termenul $\alpha = \lambda$ se omite. Pe de altă parte, noi știm că utilizînd ca termen de ordin zero $\hat{\rho}_0 = e^{-\beta \hat{H}_0}$, avem

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \sum_\lambda (\hat{\rho}_0, -\hat{u}_\lambda \hat{\rho}). \quad \text{(IV.127)}$$

Scăzînd (IV.127) din (IV.126) obținem

$$\hat{\rho}_\lambda = \hat{\rho}_0 + (\hat{\rho}_0, -\hat{u}_\lambda \hat{\rho}_\lambda). \tag{IV.128}$$

Înmulțind (IV.126) cu u_λ și adunînd pentru toate valorile lui obținem

$$\sum \hat{u}_\lambda \hat{\rho} = \sum_\lambda \hat{u}_\lambda [\hat{\rho}_\lambda + \sum'_\alpha (\hat{\rho}_\lambda, -\hat{u}_\alpha \hat{\rho}) \tag{IV.129}$$

și înlocuind în (IV.127) avem

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \sum_\lambda (\hat{\rho}_0, -\hat{u}_\lambda \hat{\rho}_\lambda) + \sum_{\lambda \neq \lambda'} (\hat{\rho}_0, -\hat{u}_\lambda g_\lambda, -\hat{u}_{\lambda'} \hat{\rho}). \tag{IV.130}$$

Dar mai observăm că

$$(\rho_0, -\hat{u}_\lambda \rho_\lambda) = (\hat{\rho}_\lambda - \hat{\rho}_0) \tag{IV.131}$$

și ecuația (IV.130) devine

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \sum_\lambda (\hat{\rho}_\lambda - \hat{\rho}_0) + \sum_{\lambda \neq \lambda'} ((\hat{\rho}_\lambda - \hat{\rho}_0), -\hat{u}_{\lambda'} \hat{\rho}). \tag{IV.132}$$

Această ecuație poate fi iterată și obținem

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \sum_\lambda (\hat{\rho}_\lambda - \hat{\rho}_0) + \sum_{\alpha \neq \beta} ((\hat{\rho}_\alpha - \hat{\rho}_0, -\hat{u}_\beta \hat{\rho}_\beta) +$$

$$+ \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta \neq \gamma}} ((\hat{\rho}_\alpha - \hat{\rho}_0), -\hat{u}_\beta \hat{\rho}_\beta, -\hat{u}_\gamma \hat{\rho}_\gamma) + \cdots \tag{IV.133}$$

Vedem că am reușit să exprimăm operatorul de densitate în funcție de operatori de densitate biparticulă. Prin urmare în cazul prezenței exclusiv a forțelor centrale biparticulă, calculul operatorului de densitate se poate reduce, cel puțin formal, la rezolvarea problemei cuantice a interacției biparticulă.

Ținînd cont de faptul că indicele λ se referea la două particule și trecînd la reprezentarea de coordonate, scriind simbolic în loc de λ indicele 12, obținem

$$\langle \vec{q}' | \hat{\rho}_{12} - \hat{\rho} | \vec{q} \rangle = \langle \vec{q}' | e^{-\beta(\hat{H}_0 + \hat{u}_{12})} | \vec{q} \rangle - \langle \vec{q}' | e^{-\beta H_0} | \vec{q} \rangle =$$

$$= \left[\prod_{i=3}^{N} g(\vec{q}'_i, \beta | \vec{q}_i, 0) \right] Y^{(2)}(\vec{q}'_1, \vec{q}'_2; \vec{q}_1, \vec{q}_2) \tag{IV.134}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $Y^{(2)}(\vec{q}_1', \vec{q}_2'; \vec{q}_1, \vec{q}_2)$ se exprimă în funcție de elementele matricei de densitate ale sistemelor de două particule $S^{(2)}$ și ale sistemelor de o particulă $S^{(1)}$ prin relația

$$Y^{(2)}(\vec{q}_1', \vec{q}_2'; \vec{q}_1, \vec{q}_2) = S^{(2)}(\vec{q}_1', \vec{q}_2'; \vec{q}_1, \vec{q}_2) - S^{(1)}(\vec{q}_1'; \vec{q}_2) S^{(1)}(\vec{q}_2'; \vec{q}_2). \quad \text{(IV.135)}$$

Vedem deci că la limita temperaturilor joase se pot folosi cu succes fie tehnici de lucru inspirate de teoria cuantică a cîmpurilor (cum este de exemplu tehnica diagramelor), fie tehnici bazate pe considerente de mecanică cuantică nerelativistă (cum este cea ilustrată mai sus). Este evident că reducerea calculului matricei de densitate la studiul ciocnirilor binare realizat mai sus nu a ținut cont de eventualele condiții de simetrie impuse de identitatea particulelor.

IV.7. APLICAȚII LA DISTRIBUȚIA MACROCANONICĂ

Este de la sine înțeles că locul optim în care pot fi aplicate considerațiile de mai sus este distribuția macrocanonică. Într-adevăr, în cazul distribuției macrocanonice avem de-a face cu un număr variabil de particule și metodele cuantificării a doua se adaptează ideal la această cerință.

În cele ce urmează vom schița în linii generale modul de aplicare a metodelor analizate în paragrafele precedente la studiul cu ajutorul distribuției macrocanonice a unui sistem de particule în interacție.

Să scriem hamiltonianul unui sistem de N particule ce nu interacționează, în reprezentarea cuantificării a doua, ca

$$\hat{H}_0 = \sum_{jk} H_{0jk}^{(1)} \hat{a}_j^+ \hat{a}_k \quad \text{(IV.136)}$$

unde $\hat{a}_j^+$ sînt operatori de creație, $\hat{a}_k$ operatori de anihilare, iar $H_{0jk}^{(1)}$ sînt elementele de matrice ale hamiltonianului $\hat{H}_0$

$$H_{0jk}^{(1)} = \int \Psi_j^*(\vec{q}_i)\, \hat{H}_0 \Psi_k(\vec{q}_i)\, \mathrm{d}\vec{q}_i. \quad \text{(IV.137)}$$

Dacă $\Psi_k(\vec{q}_i)$ sînt funcții proprii ale hamiltonianului $\hat{H}_0$ cu valorile proprii ε_j avem, evident

$$\hat{N}_0 = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_j^+ \hat{a}_j = \sum_j \varepsilon_j \hat{H}_j \quad \text{(IV.138)}$$

unde $\hat{N}$ are semnificația, cunoscută, de operator al numărului de particule. Vom putea scrie pentru funcția de partiție a ansamblului macrocanonic al particulelor libere

$$\Xi_0 = \mathrm{Tr}\, e^{\beta \sum_j (\mu \hat{a}_j^+ \hat{a}_j - \varepsilon_j \hat{a}_j^+ \hat{a}_j)} \quad \text{(IV.139)}$$

sau, ceea ce este același lucru,

$$\Xi = \mathrm{Tr} \prod_j e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)\hat{a}_j^+ \hat{a}_j}. \tag{IV.140}$$

Ținînd cont de faptul că în cazul statisticii Fermi-Dirac singurele valori posibile ale numărului de particule într-o stare sînt zero și unu avem

$$\Xi^{FD} = \prod_j (1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}) \tag{IV.141}$$

iar în cazul statisticii Bose-Einstein sînt posibile toate valorile întregi nenegative ale numerelor de particule, avem

$$\Xi_0^{BE} = \prod_j \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{n\beta(\mu-\varepsilon_j)}\right] =$$

$$= \prod_j [1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}]^{-1}. \tag{IV.142}$$

Pentru calculul operatorului de densitate vom porni din nou de la operatorul de densitate pentru un sistem de N particule libere

$$\hat{\rho}_0 = \Xi_0^{-1} e^{\alpha\hat{N} - \beta\hat{H}_0}. \tag{IV.143}$$

Vom considera că hamiltonianul poate fi scris sub forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

unde $\hat{H}_0$ are semnificația menționată mai sus, iar $\hat{H}'$ este hamiltonianul de interacție care este considerat ca o perturbație a operatorului $\hat{H}_0$. Fie $\hat{T}$ operatorul unitar de evoluție, satisfăcînd ecuația diferențială

$$ih \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} = \hat{H}T \tag{IV.145}$$

cu condiția inițială $\hat{T}(t_0, t_0) = 1$. Să-l înlocuim sub forma

$$\hat{T} = \hat{T}_0 \hat{V} \tag{IV.146}$$

unde $\hat{T}_0$ satisface ecuația

$$ih \frac{\partial \hat{T}_0}{\partial t} = \hat{H}_0 \hat{T}_0 \tag{IV.147}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu condiția inițială $\hat{T}_0(t_0,\ t_0) = 1$. Comparînd (IV. 145), (IV.146) și (IV.147) se vede că operatorul $\hat{V}$ definit prin (IV. 146) satisface ecuația

$$it\frac{\partial \hat{N}}{\partial t} = T_0^+ \hat{H}\hat{T}_0\hat{V} \tag{IV.148}$$

cu condiția inițială $\hat{V}(t_0,t_0) = 1$, unde s-a ținut cont de unitaritatea

$$\hat{T}_0^+\hat{T}_0 = 1. \tag{IV.149}$$

Operatorul $\hat{T}_0$ ne va permite să trecem la așa-numita descriere de interacție care ocupă un loc intermediar între descrierea Heisenberg, în care vectorii de stare sînt independenți de timp, iar întrega dependență de timp este preluată de operatori și descrierea uzuală — a lui Schrödinger — în care dependența de timp este preluată de vectorii de stare. În descrierea de interacție, ale cărei avantaje fundamentale rezidă în ecuația (IV.148), atît operatorii cît și vectorii de stare depind de timp. Notînd cu indicele I vectorii și operatorii în descrierea de interacție și cu S în descrierea Schrödinger vom avea, în conformitate cu legile fundamentale ale mecanicii cuantice pentru vectori,

$$|u_I(t)\rangle = \hat{T}_0^+ |u_S(t)\rangle = \hat{T}_0^+\hat{T}|u_S(t_0)\rangle = \hat{V}|u_S(t_0)\rangle \tag{IV.150}$$

iar pentru operatori

$$\hat{A}_I(t) = \hat{T}_0^+\hat{A}_S\hat{T}_0. \tag{IV.151}$$

În speță, notînd

$$\hat{H}'_I = \hat{T}_0\hat{H}'\hat{T}_0 \tag{IV.152}$$

obținem pentru orice vector de stare în descrierea de interacție

$$i\hbar\frac{\partial|u_I(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}'_I|u_I(t)\rangle. \tag{IV.153}$$

Știind că funcția de partiție în distribuția macrocanonică se definește ca

$$\Xi = \mathrm{Tr}\, e^{\alpha\hat{N}-\beta\hat{H}} \tag{IV.154}$$

și definind operatorul $\hat{V}(\beta)$ ca

$$\hat{V}(\beta) = e^{-\beta\hat{H}_0}\, e^{-\beta\hat{H}} \tag{IV.155}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(atenție, dacă $\hat{H}_0$ și $\hat{H}$ nu comută $e^{\beta\hat{H}_0}e^{-\beta\hat{H}} \neq e^{\beta(\hat{H}_0-\hat{H})}$), vom avea, ținînd cont de (IV.143),

$$\Xi = \Xi_0 \operatorname{Tr} \hat{\rho}_0 \hat{V}(\beta). \tag{IV.156}$$

Aici s-a ținut cont de faptul că operatorii $\hat{N}$ și $\hat{H}_0$ comută. Prin urmare, calculul funcției de partiție macrocanonice se reduce la calculul mediei operatorului $\hat{V}(\beta)$ pe ansamblul macrocanonic al particulelor independente. Înlocuind, formal, în (IV.155) β prin $\frac{it}{\hbar}$ și observînd că $e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta(\hat{H}_0+\hat{H})}$, avem

$$i\hbar \frac{\partial \hat{V}}{\partial t} = -\hat{H}_0\hat{V} + \hat{H}_0\hat{V} + e^{\frac{i\hat{H}_0}{\hbar}t} \hat{H}' e^{-\frac{i\hat{H}_0}{\hbar}t} e^{\frac{i\hat{H}_0}{\hbar}t} e^{-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t} = \hat{H}'_I \hat{V} \tag{IV.157}$$

adică $\hat{V}$ joacă rol de „operator de evoluție" în descrierea de interacție. Reintroducînd parametrul β, este evident că ecuației (IV.157) îi corespunde o ecuație de tip Bloch pentru $\hat{V}(\beta)$, adică

$$\frac{\partial \hat{V}(\beta)}{\partial \beta} + \hat{H}'(\beta)\,\hat{V}(\beta) = 0 \tag{IV.158}$$

unde am notat $\hat{H}(\beta) = \hat{H}'_I$. Condiția la frontieră satisfăcută de $\hat{V}$ este

$$\hat{V}(0) = 1. \tag{IV.159}$$

Ecuațiilor (IV.158) și (IV.159) le este echivalentă ecuația integrală

$$\hat{V}(\beta) = 1 - \int_0^\beta \hat{H}(\beta')\,\hat{V}(\beta')\,d\beta'. \tag{IV.160}$$

Vom exprima soluția acesteia sub forma unei serii iterative, adică

$$\hat{V}(\beta) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \ldots \int_0^{\beta_k} d\beta_k \hat{H}'(\beta_1)\ldots\hat{H}'(\beta_k). \tag{IV.161}$$

Obținem astfel, ținînd cont de (IV.143), (IV.156) și (IV.161)

$$\Xi = \Xi_0 \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \ldots \int_0^{\beta_{k-1}} d\beta_k . \operatorname{Tr} \hat{\rho}_0 \hat{H}(\beta_1)\,\hat{H}'(\beta_2)\ldots\hat{H}'(\beta_r) \right\} \tag{IV.162}$$

Am ținut aici cont de proprietatea bine cunoscută $\operatorname{Tr} \hat{\rho}_0 = 1$.

În ipoteza interacțiilor biparticulă, energia de interacție se poate scrie în reprezentarea cuantificării a doua (vezi capitolul precedent)

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{ijmn} (U^{(2)})^{ij}_{mn} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_m \hat{a}_n \tag{IV.163}$$

unde

$$(U^{(2)})^{ij}_{mn} = \iint \Psi_i^*(\vec{q}_1) \Psi_j^*(\vec{q}_2) \hat{u} \Psi_m(\vec{q}_1) \Psi_n(\vec{q}_2) \, d\vec{q}_1 d\vec{q}_2. \tag{IV.164}$$

Pentru a ajunge la formula (IV.162) este necesar să transcriem (IV.163) în descrierea de interacție. Avem

$$\hat{H}'(\beta) = e^{\beta \hat{H}_0} \hat{H}' e^{-\beta \hat{H}_0} = \frac{1}{2} \sum (U^{(2)})^{ij}_{mn} e^{\beta \hat{H}_0} \hat{a}_i^+ e^{-\beta \hat{H}_0} \times$$

$$\times e^{\beta \hat{H}_0} \hat{a}_j^+ e^{-\beta \hat{H}_0} e^{\beta \hat{H}_0} \hat{a}_m e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{a}_n e^{-\beta \hat{H}_0}. \tag{IV.165}$$

Observînd acum prin aplicare directă la funcțiile de undă simetrice sau antisimetrice că avem

$$e^{\beta \hat{H}_0} \hat{a}_i^+ e^{-\beta \hat{H}_0} = \hat{a}_i^+ e^{\beta \varepsilon_i}$$

$$e^{\beta H_0} \hat{a}_i e^{-\beta \hat{H}_0} = \hat{a}_i e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{IV.166}$$

unde ε_i sînt, așa cum am arătat mai înainte, valorile proprii ale energiei particulei libere în starea cuantică i, rezultă că putem scrie

$$\hat{H}'(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{ijmn} (U^{(2)})^{ij}_{mn} e^{\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_m - \varepsilon_n)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_m \hat{a}_n. \tag{IV.167}$$

Vom avea, prin urmare, în (IV.162) sub semnul integralei o expresie de tipul

$$\mathrm{Tr} \{\rho_0 (\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_m \hat{a}_n)(\ )(\ ) \ldots (\hat{a}_x^+ \hat{a}_y^+ \hat{a}_z \hat{a}_w)\}. \tag{IV.168}$$

Este limpede că, pe baza proprietăților operatorului densitate $\hat{\rho}_0$ și cele ale urmei, elementul constitutiv al integralei din (IV.162) este

$$\mathrm{Tr}\, \rho_0 \hat{a} \hat{b}. \tag{IV.169}$$

Vom numi acest număr contracția operatorilor $\hat{a}$ și $\hat{b}$ și vom nota

$$\overbrace{\hat{a} \hat{b}} = \mathrm{Tr}\, \rho_0 \hat{a} \hat{b}. \tag{IV.170}$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Dacă $\hat{a}$ și $\hat{b}$ sînt operatori de creare și anihilare este ușor de înțeles că contracția este diferită de zero numai dacă se aplică la operatori de creare și de anihilare pentru aceeași stare. Prin urmare

$$\overbrace{\hat{a}_j^+ \hat{a}_k^+} = \overbrace{\hat{a}_j \hat{a}_k} = 0 \tag{IV.171}$$

$$\left.\begin{aligned} &\overbrace{\hat{a}_j^+ \hat{a}_k} \neq 0 \\ &\overbrace{\hat{a}_j \hat{a}_k^+} \neq 0 \end{aligned}\right\} \text{ dacă și numai dacă } j = k. \tag{IV.172}$$

Dată fiind urma egală cu unitatea a operatorului $\hat{\rho}_0$, avem, evident, pentru fermioni

$$\overbrace{\hat{a}_j \hat{a}_j^+} + \overbrace{\hat{a}_j^+ \hat{a}_j} = 1 \tag{IV.173}$$

iar pentru bosoni

$$\overbrace{a_j \hat{a}_j^+} - \overbrace{\hat{a}_j^+ \hat{a}_j} = 1. \tag{IV.174}$$

Ținînd cont de semnificația produsului $\hat{a}_j^+ \hat{a}_j = \hat{N}_j$, vom avea evident

$$\hat{a}_j^+ \hat{a}_j = \mathrm{Tr}\, \hat{\rho}_0 \hat{N}_j = \overline{N}_j \tag{IV.175}$$

unde am ținut cont de faptul cunoscut că

$$\overline{\hat{A}} = \mathrm{Tr}\, \hat{\rho}_0 \hat{A}. \tag{IV.176}$$

Reamintindu-ne expresia (IV.139) a funcției de partiție macrocanonică, valoarea medie a numărului de particule în starea j devine

$$\overline{N}_j = -\frac{\partial \ln \Xi_0}{\partial(\beta \varepsilon_j)}. \tag{IV.177}$$

Pentru particule Fermi-Dirac, vom obține relațiile

$$\overbrace{\hat{a}_j \hat{a}_j^+} = 1 - \overbrace{\hat{a}_j^+ \hat{a}_j} = 1 + \frac{\partial \ln \Xi_0^{FD}}{\partial(\beta \varepsilon_j)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, ținînd cont de (IV.141), obținem

$$\hat{a}_j\hat{a}_j^+ = 1 - \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)}}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}} = (1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_j)})^{-1} \equiv f_j^+ \qquad \text{(IV.178)}$$

și implicit

$$\hat{a}_j^+\hat{a}_j \equiv f_j^- = 1 - f_j^+. \qquad \text{(IV.179)}$$

Ținînd cont de (IV.142) și de (IV.174) obținem similar pentru particulele Bose-Einstein

$$\hat{a}_j\hat{a}_j^+ = (1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)})^{-1} \equiv g_j^+ \qquad \text{(IV.180)}$$

și

$$\hat{a}_j^+\hat{a}_j \equiv g_j^- = g_j^+ - 1. \qquad \text{(IV.181)}$$

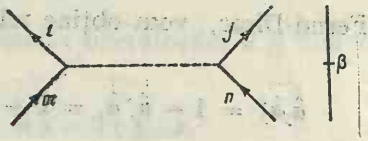
Reîntorcîndu-ne la expresia (IV.162) pentru funcția de partiție macrocanonică și ținînd cont de (IV.168), rezultă că în calculul funcției de partiție macrocanonică intervin termeni de tipul

$$\hat{a}\,\hat{b}\,\hat{c}\,\hat{d}\,\hat{e}\,\hat{f} = \begin{cases} (-1)^P \cdot \hat{a}\hat{e} \cdot \hat{b}\hat{d} \cdot \hat{c}\hat{f} & \text{pentru fermioni} \\ \hat{a}\hat{e} \cdot \hat{b}\hat{d} \cdot \hat{c}\hat{f} & \text{pentru bosoni} \end{cases} \qquad \text{(IV.182)}$$

unde P este numărul de permutări care ne duce din așezarea inițială în cea finală. Bloch și De Dominicis au reușit să demonstreze o teoremă importantă, asemănătoare cu teorema lui Wick din teoria cuantică a cîmpurilor și anume că integrandul din (IV.162) se poate scrie ca o sumă a tuturor sistemelor complete de contracții ce se pot organiza din produsul (IV.168). Se înțelege prin contracție completă o contracție a tuturor perechilor de termeni dintr-un produs de operatori. Evident că o contracție completă este un număr.

Aceste observații simple ne permit să folosim o metodă de lucru foarte bine cunoscută în fizica sistemelor multiparticulă și anume metoda diagramelor, folosită de altfel și în paragraful precedent. Vom reprezenta din nou interacțiile prin linii orizontale punctate. Reprezentînd $\beta = 1/kT$ pe verticală, diferitele interacții sînt reprezenate la „altitudini" diferite. Vom nota astfel

$$(U^{(2)})^{ij}_{mn}\hat{a}_i^+\hat{a}_j^+\hat{a}_m\hat{a}_n =$$

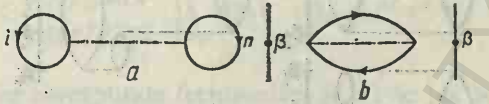


(IV.183)

unde săgețile pe liniile pline ce se îndreaptă spre vîrfurile în care avem interacții reprezintă particule ce se anihilează și săgețile pe liniile pline ce pornesc din vîrfuri reprezintă particule create. Referindu-ne la produsul (IV.183) este evident că

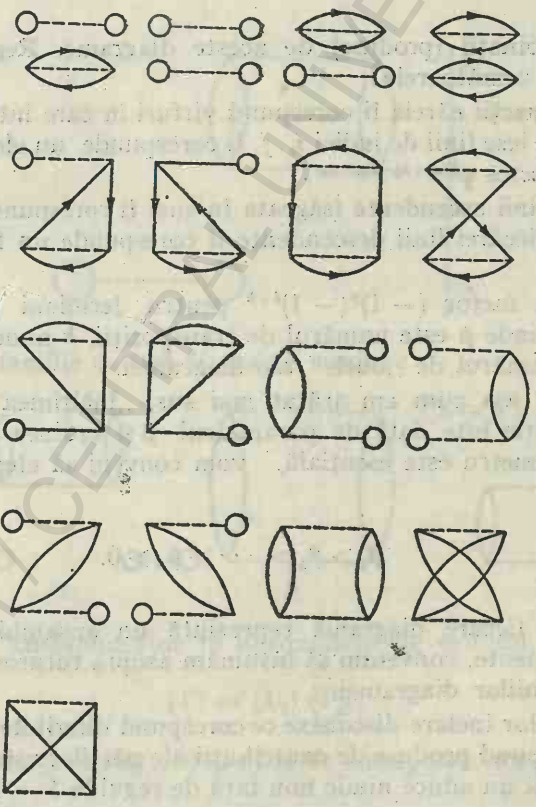
$$\mathrm{Tr}\ \hat{\rho}_0\, \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_m \hat{a}_n \neq 0 \qquad \text{(IV.184)}$$

numai dacă $i = m$ și $j = n$ sau $i = n$ și $j = m$. Vom obține astfel diagrame de tipurile



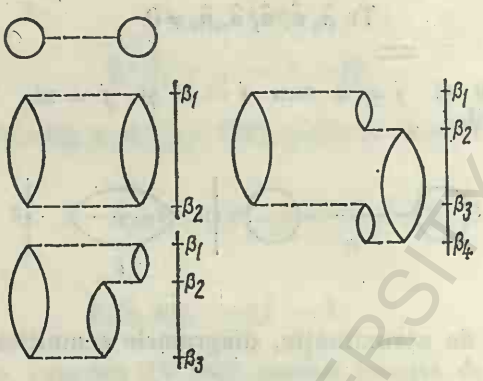
(IV.185)

În ordinul doi de aproximație, diagramele semnificative sînt de tipul



BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculul contribuției diferitelor diagrame la funcția de partiție a arătat că în ordinele superioare de aproximație un rol fundamental îl joacă diagramele ,,inelare", adică acele diagrame care sînt de tipul



precum și combinații (produse) de aceste diagrame. Regulile ce trebuie satisfăcute sînt următoarele:

1) Unei interacții căreia îi corespund vîrfuri în care intră linii de indici m, n și din care iese linii de indici i, j, îi corespunde un element de matrice $(U^{(2)})^{ij}_{mn}$ și un factor $e^{\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_k-\varepsilon_m-\varepsilon_n)}$.

2) Fiecărei linii ascendente (săgeata în sus) îi corespunde un factor f^+ respectiv g^+. Fiecărei linii descendente îi corespunde un factor f^- respectiv g^-.

3) Apare un factor $(-1)^p(-1)^{l+h}$ pentru fermioni respectiv $(-1)^p$ pentru bosoni, unde p este numărul de transpoziții, h numărul de linii descendente și l numărul de ,,bucle" ale diagramei.

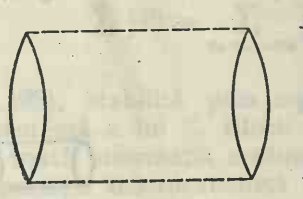
4) Deoarece, așa cum am arătat mai sus, ,,înălțimea" pe verticală a liniei de interacție este dată de parametrul β și ordinea diferitelor valori ale acestui parametru este esențială, vom conveni să efectuăm integrarea în ordinea

$$\beta_1 > \beta_2 > \cdots > \beta_n > 0. \qquad \text{(IV.186)}$$

5) Deoarece fiecare diagramă reprezintă un ansamblu de diagrame, topologic echivalente, convenim să însumăm asupra tuturor stărilor posibile ce corespund liniilor diagramei.

6) Diagramelor inelare disconexe ce corespund diferitelor ordine de aproximație le corespund produse de contribuții ale părților conexe. (Menționăm că această regulă nu aduce nimic nou față de regulile 1 — 4.)

Cu aceste reguli putem scrie, de exemplu, contribuția diagramei ce reprezintă aproximația de ordinul doi



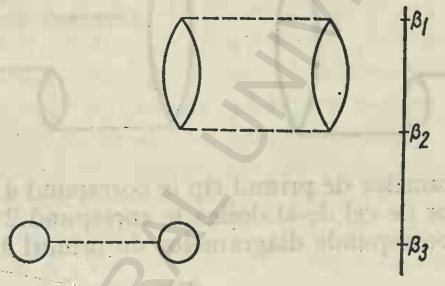
$$= \sum_{ijmn} \frac{1}{4} |(U^{(2)})^{ij}_{mn}|^2 \times \tag{IV.187}$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} f_i^+ f_j^+ f_m^- f_n^- \\ g_i^+ g_j^+ g_m^- g_n^- \end{matrix} \right\} \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \cdot e^{\beta \cdot \Delta E_1} e^{\beta \cdot \Delta E_2}$$

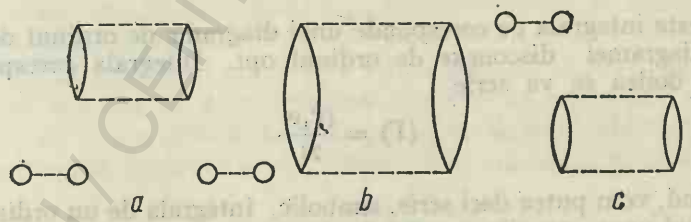
unde rîndul superior corespunde fermionilor și cel de jos bosonilor, iar

$$\Delta E_2 = -\Delta E_1 = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_m - \varepsilon_n. \tag{IV.188}$$

În cazul diagramelor disconexe, cum ar fi diagrama de ordinul trei disconexă Γ



avem de fapt o familie de trei diagrame similare



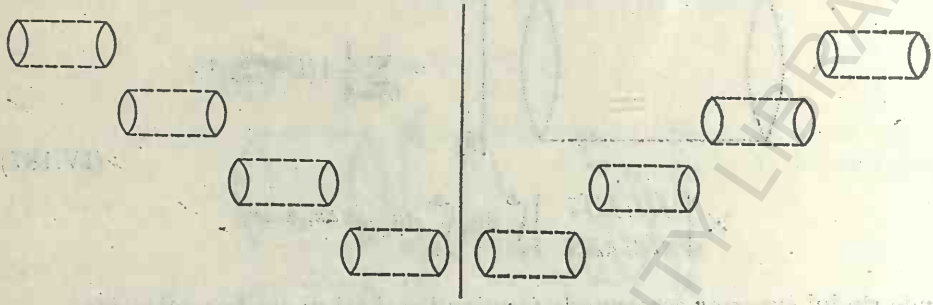
Termenul unic, corespunzător în aproximații de ordinul trei se va scrie sub forma

$$(\Gamma) = (\Gamma_1)\,(\Gamma_2) \tag{IV.189}$$

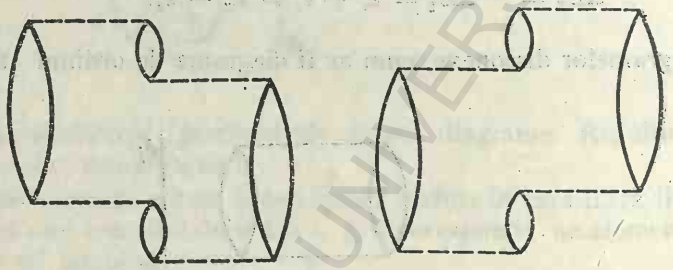
adică celor trei diagrame a), b) și c) le va corespunde un singur termen în integrală.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Situația se complică în cazul ordinelor superioare de aproximație. Pentru a exemplifica, ne vom referi la ordinul opt. Vom avea diagrame de tipul :



și cele topologic echivalente, precum și diagrame de tipul :



Este vizibil, că diagramelor de primul tip le corespund 4! permutări echivalente, iar diagramelor de cel de-al doilea le corespund 2! permutări echivalente. Integrala ce corespunde diagramelor de primul tip se va scrie deci

$$(\Gamma) = \frac{(\Gamma_1)^4}{4!} \tag{IV.190}$$

unde Γ_1 este integrala ce corespunde unei diagrame de ordinul doi componentă a diagramei disconexe de ordinul opt. Integrala corespunzătoare tipului al doilea se va scrie

$$(\Gamma) = \frac{(\Gamma_1)^2}{2!}. \tag{IV.191}$$

Generalizînd, vom putea deci scrie, simbolic, integrala de un ordin oarecare corespunzînd unor anumite grupări de diagrame disconexe de ordin inferior ca

$$(\Gamma) = \frac{(\Gamma_1)^{n_1}}{n_1!} \cdot \frac{(\Gamma_2)^{n_2}}{n_2!} \cdots \frac{(\Gamma_k)^{n_k}}{n_k!} \tag{IV.192}$$

unde n_1 este numărul diagramelor disconexe de același tip (1) etc., iar Γ_1 este integrala corespunzătoare unei diagrame conexe componente. Suma

pe toate diagramele se va scrie

$$\Sigma(\Gamma) = \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_k} \prod_i \frac{(\Gamma_i)^{n_i}}{n_i!} = e^{\sum_i (\Gamma_i)} . \tag{IV.193}$$

Relația (IV.193), stabilită prin argumente semicalitative, constituie cea de-a doua teoremă a lui C. Bloch și De Dominicis.

Folosind toată informația acumulată pînă aici precum și legătura între funcția de partiție macrocanonică și mărimile termodinamice vom avea

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi_0 + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \ldots \int_0^{\beta_{p-1}} d\beta_p \times$$

$$\times \left[\mathrm{Tr} \hat{\rho}_0 \hat{H}'(\beta_1) \hat{H}'(\beta_2) \cdots \hat{H}'(\beta_2)_p \right]_{\substack{\text{inelare} \\ \text{conexe}}} . \tag{IV.194}$$

Este evident că expresia ne furnizează, în principiu, proprietățile termodinamice ale sistemului în aproximația temperaturilor coborîte, iar convergența seriei (IV.194) este în cazul de față doar presupusă. În acest ultim sens se întreprind și azi studii meticuloase pentru stabilirea convergenței în diferitele probleme concrete.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.

GAZE CUANTICE

V.1. CONSIDERAȚII PRELIMINARE

În capitolul III am analizat unele proprietăți ale gazelor perfecte în aproximația semicuantică, așa-numita statistică Boltzmann. Singurul „amendament" cuantic consta în înlocuirea spectrului continuu de energie din fizica clasică cu un spectru discret de energie. Dar atunci cînd în capitolul II am studiat principiile statisticii cuantice am stabilit că pentru sistemele termodinamice compuse din subsisteme „atomice" identice este necesar să se țină cont de tipul de simetrie de care aparțin subsistemele considerate. Am definit acolo legile de distribuție pentru particulele Fermi-Dirac și Bose-Einstein, precum și unele concluzii ce se pot desprinde din cunoașterea numărului mediu de ocupare a diferitelor stări cuantice. În prezentul capitol vom analiza mai în detaliu comportarea gazelor cuantice — a fermionilor și bosonilor. Astfel, prezentul capitol este, oarecum, echivalentul în statistica cuantică a celor tratate în capitolul III în aproximația semicuantică. Desigur nu este vorba de o reluare în paralel a celor tratate acolo ci de elaborarea în detaliu a instrumentului de lucru și de ilustrarea acestuia cu unele exemple de importanță practică.

Reamintim că numerele medii de ocupare a nivelelor cuantice erau date de

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\xi^{-1} e^{\beta\varepsilon_i} + 1} \quad \text{(statistica Fermi-Dirac)} \tag{V.1}$$

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\xi^{-1} e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \quad \text{(statistica Bose-Einstein)} \tag{V.2}$$

BCU IAȘI / UNIVERSITY LIBRARY

unde ε_i sînt valorile proprii ale energiei particulelor, iar $\beta = \frac{1}{kT}$ și $\xi = e^{\frac{\mu}{kT}}$, μ fiind potențialul chimic al particulelor de speța considerată, iar g_i sînt gradele de ocupare ale stărilor i. În cazul particulelor libere într-o cutie de volum V, în absența degenerării avem

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{\xi^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} + 1} \quad \text{(statistica Fermi-Dirac)} \tag{V.1'}$$

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{\xi^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} - 1} \quad \text{(statistica Bose-Einstein)} \tag{V.2'}$$

unde $\varepsilon_{\vec{p}}$ sînt valorile proprii ale energiei particulei de impuls $\vec{p}$. Am arătat în capitolul II că pornind de la numerele medii de ocupare (1) și (2) se poate calcula, în cadrul distribuției microcanonice, expresia entropiei. Aveam acolo, în cazul distribuției celei mai probabile

$$S = k \sum_i \left[\bar{n}_i \ln \left(1 - \frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) - g_i \ln \left(1 - \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] \tag{V.3}$$

pentru gaze Fermi-Dirac și

$$S = k \sum_i \left[\bar{n}_i \ln \left(1 + \frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) + g_i \ln \left(1 + \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] \tag{V.4}$$

pentru gaze Bose-Einstein. Înlocuind (V.1) și (V.2), avem

$$S = k \sum_i g_i \left[\frac{\beta \varepsilon_i - \ln \xi}{\xi^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \right) + \ln \left(1 + \xi e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \Bigg] \tag{V.3'}$$

pentru gaze Fermi-Dirac și

$$S = k \sum_i g_i \left[\frac{\beta \varepsilon_i - \ln \xi}{\xi^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} - \ln \left(1 - \xi e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \right] \tag{V.4'}$$

pentru gaze Bose-Einstein.

Știm însă că utilizarea distribuției microcanonice nu este întotdeauna avantajoasă. Mai mult, încă, în cazul gazelor cuantice nici distribuția canonică nu ne conduce la rezultate ușor de mînuit și din această cauză vom apela la distribuția macrocanonică.

V.2. DISTRIBUȚIA MACROCANONICĂ PENTRU GAZELE CUANTICE

Notînd cu $n_{\vec{p}}$ numărul de particule în starea de $\vec{p}$ dat (aceasta poate avea orice valoare întreagă în cazul statisticii Bose-Einstein și valorile 0,1 în cazul statisticii Fermi-Dirac), cu $\varepsilon_{\vec{p}}$ energia particulei în starea menționată

nată, vom avea evident pentru energia sistemului

$$E = \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \tag{V.5}$$

iar pentru numărul de particule al sistemului

$$N = \sum n_{\vec{p}}. \tag{V.6}$$

Îngrădirile (V.5.) și (V.6) complică enorm calculele la E și N fixate (distribuția microcanonică) sau la N fixat (distribuția canonică). În cazul distribuției macrocanonice atît energia cît și numărul de particule pot varia.

Funcția de partiție poate fi scrisă sub forma

$$\Xi^{\circ} = \sum_{N=0}^{\infty} \xi^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\text{toate} \\ \text{partițiile}}} \xi^N e^{-\beta \sum \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\text{toate} \\ \text{partițiile}}} \prod_{\vec{p}} (\xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}})^{n_{\vec{p}}}. \tag{V.7}$$

Este ușor de demonstrat, observînd că fiecare din termenii sumei (V.7) poate fi regăsit în termenii sumei de mai jos, și invers, că relația (V.7) mai poate fi scrisă

$$\Xi(\xi, V, T) = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots [(\xi e^{-\beta \varepsilon_0})^{n_0} (\xi e^{-\beta \varepsilon_1})^{n_1} \ldots] =$$

$$= \left[\sum_{n_0} (\xi e^{-\beta \varepsilon_0})^{n_0} \right] \left[\sum_{n_1} (\xi e^{-\beta \varepsilon_1})^{n_1} \right] \cdots \prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n} (\xi e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}})^{n} \right] \tag{V.8}$$

unde însumările se fac pe numerele de ocupare a stărilor (toate numerele întregi pozitive în cazul statisticii Bose-Einstein și 0,1 în cazul statisticii Fermi-Dirac). De aici obținem

$$\Xi(\xi, V, T) = \begin{cases} \prod_{\vec{p}} (1 + \xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}) & \text{(statistică Fermi-Dirac)} \\ \prod_{\vec{p}} \ln(1 - \xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}) & \text{(statistică Bose-Einstein).} \end{cases} \tag{V.9}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul acestei funcții de partiție avem, în mod uzual

$$pV = kT \ln \Xi = \begin{cases} \sum\limits_{\vec{p}} \ln(1 + \xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}) & \text{(F.D.)} \\ -\sum\limits_{\vec{p}} \ln(1 - \xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}) & \text{(B.E.)} \end{cases} \tag{V.10}$$

iar numărul mediu de particule ale sistemului devine

$$N = \frac{\sum\limits_{N=0}^{\infty} N \xi^N Z_N}{\Xi} = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \Xi(\xi, V, T) =$$

$$= \begin{cases} \sum\limits_{\vec{p}} \dfrac{\xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}}{1 + \xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}} & \text{(F.D.)} \\ \sum\limits_{\vec{p}} \dfrac{\xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}}{1 + \xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}} & \text{(B.E.)} \end{cases} \tag{V.11}$$

Făcînd volumul V să tindă spre infinit, și deci trecînd de la spectru discret la spectru continuu de stări obținem pentru gazul Fermi-Dirac perfect

$$P = \frac{4\pi kT}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp\, p^2 \ln(1 + \xi e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}) \tag{V.12}$$

unde am folosit corespondența

$$\sum_{\vec{p}} \to \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{p} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 dp \tag{V.13}$$

și am scris energia particulei libere ca $\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$.

Similar avem, notînd prin $v = \frac{V}{N}$ volumul specific corespunzător particulei

$$\frac{1}{v} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \cdot p^2 \frac{1}{\xi e^{\beta p^2/2m} + 1}.$$

Notînd, ca în capitolele II și III, prin

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \tag{V.14}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

„lungimea de undă" termică avem

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}(\xi) \tag{V.15}$$

și

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(\xi) \tag{V.16}$$

unde

$$f_{5/2}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx\, x^2 \ln(1 + \xi e^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l^{5/2}} \xi^l \tag{V.17}$$

și

$$f_{3/2}(\xi) = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} f_{5/2}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx\, \frac{x^2}{\xi^{-1} e^{x^2} + 1} = \sum_{l=1} \frac{(-1)^{l+1} \xi^l}{l^{3/2}}. \tag{V.18}$$

În cazul statisticii Bose-Einstein apare o dificultate specială. Atunci cînd $\xi \to 1$, termenul corespunzător lui $\vec{p} \Rightarrow 0$ tinde spre infinit, atît în (V.10) cît și în (V.11). De aceea, izolîndu-l obținem

$$P = -\frac{4\pi \cdot kT}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \cdot p^2 \ln\left(1 - \xi e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right) - \frac{kT}{V} \ln(1 - \xi) \tag{V.19}$$

și

$$\frac{1}{v} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \cdot p^2 \frac{1}{\xi^{-1} e^{\beta p^2/2m} - 1} + \frac{1}{V} \frac{\xi}{1 - \xi}. \tag{V.20}$$

Notînd acum

$$g_{5/2}(\xi) \equiv -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 \ln(1 - \xi e^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\xi^l}{l^{5/2}} \tag{V.21}$$

și

$$g_{3/2}(\xi) = \xi \frac{\partial}{\partial \xi} g_{5/2}(\xi) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\xi^l}{l^{3/2}} \tag{V.22}$$

se obține cu ușurință

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \frac{1}{V} \ln(1 - \xi) \tag{V.23}$$

și

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(\xi) + \frac{1}{V} \frac{\xi}{1 - \xi}. \tag{V.24}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculînd acum numărul mediu de ocupare a stării $\varepsilon_{\vec{p}}$ obținem

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \xi^N \sum_{\substack{\text{toate} \\ \text{partițiile}}} n_{\vec{p}} e^{-\beta \Sigma \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} =$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\vec{p}}} \ln \Xi = \begin{cases} \dfrac{\xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}}{1 + \xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} & \text{(statistica F.D.)} \\ \dfrac{\xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}}{1 + \xi e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} & \text{(statistica B.E.)} \end{cases} \tag{V.25}$$

în concordanță cu (V.1') și (V.2'). În cazul statisticii Bose-Einstein o poziție specială o ocupă stările ce corespund la $p = 0$. Avem în acest caz

$$\bar{n}_0 = \frac{\xi}{1 + \xi}. \tag{V.26}$$

Dacă n_0/V este o mărime finită, atunci termenul (V.26) aduce o contribuție importantă în (V.23) și (V.24). Vom vedea mai tîrziu semnificația unei astfel de situații. Calculul energiei interne a gazelor cuantice se face cu ușurință. Avem, într-adevăr

$$U(\xi, V, T) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \xi^N \sum_{\substack{\text{toate} \\ \text{partițiile}}}^{\infty} \left[e^{-\beta \Sigma \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \tag{V.27}$$

Observînd însă că $\ln \Xi = \dfrac{PV}{kT}$ și ținînd cont de cele de mai sus, obținem

$$U(\xi, V, T) = \begin{cases} \dfrac{3}{2} \dfrac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}(\xi) & \text{(statistica F.D.)} \\ \dfrac{3}{2} \dfrac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) & \text{(statistica B.E.)} \end{cases} \tag{V.28}$$

Observăm mai întîi că funcțiile $f_{5/2}(\xi)$ și $g_{5/2}(\xi)$ vor juca un rol important în cele ce urmează. Apoi, mai observăm că în cazul ambelor statistcii avem relația

$$U = \frac{3}{2} PV \tag{V.29}$$

adevărată, așa cum este și firesc, și în cazul statisticii Boltzmann.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece, atît formalismul matematic cît și situațiile fizice la care se aplică cele două statistici sînt esențial diferite, în cele ce urmează vom trata separat cele două gaze: mai întîi gazele Fermi-Dirac și apoi gazele Bose-Einstein.

V.3. PROPRIETĂȚILE GAZULUI PERFECT FERMI

După cum am văzut în (IV.15) și (V.16) și (V.28) toate proprietățile termodinamice ale gazelor perfecte Fermi pot fi deduse din niște funcții notate prin $f_{3/2}(\xi)$ și $f_{5/2}(\xi)$. De aceea vom trece la studiul comportării acestor funcții. Reamintim că

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{\xi^{-1} e^{x^2} + 1}. \tag{V.18}$$

Funcția $f_{3/2}(\xi)$ este monoton crescătoare față de variabila ξ. Ea poate fi dezvoltată în serie atît pentru valori $\xi \ll 1$ cît și pentru $\xi \gg 1$.

Pentru $\xi \ll 1$ avem

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\xi x^2}{e^{x^2} + \xi} = \frac{4\xi}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 e^{-x^2} \frac{1}{1 + \xi e^{-x^2}} \approx$$

$$\approx \frac{4\xi}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \cdot x^2 e^{-x^2} (1 - \xi e^{-x^2} + \xi^2 e^{-2x^2} - \xi^3 e^{-3x^2} + \cdots) =$$

$$= \xi - \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \frac{\xi^3}{3^{3/2}} - \frac{\xi^4}{4^{3/2}} + \cdots \tag{V.30}$$

Obținem, astfel, o serie de puteri în ξ. Pentru $\xi > 1$, notînd $\nu = \mu/kT = \ln \xi$, avem

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2 - \nu} + 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{\sqrt{y}}{e^{y - \nu} + 1} =$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2} e^{y - \nu}}{(e^{y - \nu} + 1)^2}. \tag{V.31}$$

Ultima expresie s-a obținut prin integrare prin părți. Punînd $y - \nu = t$ expresia de mai sus se poate scrie

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{3\pi} \int_0^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} (t + \nu)^{3/2}. \tag{V.32}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind pentru $(t+\nu)^{3/2}$ dezvoltarea binominală obținem

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^{\infty} \mathrm{d}t \frac{e^t}{(e^t+1)^2} \left(\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} t + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} t^2 + \cdots \right).$$

Observînd acum că $\int_{-\nu}^{\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\nu}$, unde ultima integrală este de ordinul de mărime $e^{-\nu}$, putem scrie

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(I_0 \nu^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 \nu^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 \nu^{-1/2} + \cdots \right) + O(e^{-\nu}) \qquad \text{(V.33)}$$

unde am notat

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \frac{t^n e^t}{(e^t+1)^2}. \qquad \text{(V.34)}$$

Integrala este diferită de zero numai pentru n par. Vom avea

$$I_0 = -2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}t \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{1}{e^t+1} = 1 \qquad \text{(V.35)}$$

și pentru n par și >0, avem

$$I_n = -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{\infty} \mathrm{d}t \frac{t^{n-1}}{e^{\lambda t}+1} \right]_{\lambda=1} = 2n \int_0^{\infty} \mathrm{d}n \frac{n^{n-1}}{e^n+1} =$$

$$= (n-1)!\,(2n)!\,(1-2^{1-n})\,\zeta(n) \qquad \text{(V.36)}$$

unde $\zeta(n)$ este funcția lui Riemann. Calculul acestei funcții ne arată că avem

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}.$$

De aici obținem

$$f_{3/2}(\xi) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln \xi)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln \xi)^{-1/2} + \cdots \right] + O(\xi'). \qquad \text{(V.37)}$$

Calculele de mai sus ne permit să obținem acum toate proprietățile termodinamice ale gazului perfect Fermi. Să analizăm acum două cazuri extreme.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La $T \to \infty$, lungimea de undă termică λ (v. (V.14)) tinde spre zero, iar raportul $\frac{\lambda^3}{v}$ tinde și el spre zero. În același timp, fugacitatea ξ trebuie să tindă spre zero. Aceasta se vede din formula (V.18). Vom avea, deci, în conformitate cu (V.30),

$$\frac{\lambda^3}{v} = \xi - \frac{\xi^2}{2^{3/2}} + \cdots$$

De aici $\xi = \frac{\lambda^3}{v} + \frac{\xi^2}{2^{3/2}} - \cdots$ și iterînd

$$\xi = \frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2^{3/2}}\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2 + \cdots \tag{V.38}$$

Se observă că pentru $\frac{\lambda^3}{v} \to 0$, avem aproximativ

$$\xi \approx \frac{\lambda^3}{v} \tag{V.39}$$

ceea ce înseamnă că statistica Fermi-Dirac tinde în acest caz spre statistica Boltzmann. Această concluzie este întărită și de faptul că, după (V.25), numărul mediu de particule în starea p va fi

$$\bar{n}_p \approx \frac{\lambda^3}{v} e^{-\beta\varepsilon_p} \tag{V.40}$$

ceea ce concordă din nou cu statistica Boltzmann.

Ecuația de stare (V.15) ia forma

$$\frac{Pv}{kT} = \frac{v}{\lambda^3}\left(\xi - \frac{\xi^2}{2^{5/2}} + \cdots\right) = 1 + \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{v} + \cdots \tag{V.41}$$

fiind de tipul ecuației de stare pentru un gaz perfect clasic. Așa cum am mai arătat în (V.29))

$$U = \frac{3}{2}\frac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}(\xi) = \frac{3}{2} PV =$$

$$= \frac{3}{2} NkT\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{v} + \cdots\right) \tag{V.42}$$

În cazul opus, atunci cînd $T \to 0$ lungimea de undă termică λ devine mult mai mare decît distanța medie dintre moleculele din vas, astfel că

$$\frac{\lambda^3}{v} \gg 1.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În același timp, ξ ia valori foarte mari, astfel încît din dezvoltarea asimptotică (V.37) putem lua într-o bună aproximație doar primul termen. Vom avea deci

$$\frac{1}{v}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} = \frac{\lambda^3}{v} \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln \xi)^{3/2}. \tag{V.43}$$

De aici se obține ușor

$$\xi \approx e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \tag{V.44}$$

unde am notat

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{v}\right)^{2/3}. \tag{V.45}$$

Semnificația acestei energii este bine cunoscută, ε_F reprezentînd valoarea maximă a energiei unei particule dintr-un sistem de particule Fermi-Dirac în starea fundamentală sau așa numita energie Fermi. Pentru a ne convinge de aceasta să scriem expresia numărului mediu de particule în starea p; avem

$$\bar{n}_p = \frac{1}{\xi^{-1}e^{\beta\varepsilon_{\vec{p}}} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_F)} + 1}. \tag{V.46}$$

Or, se observă că în starea fundamentală ($T \to 0$, deci $\beta \to \infty$) vom avea

$$n_p = \begin{cases} 1 & \varepsilon_{\vec{p}} < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon_{\vec{p}} > \varepsilon_F. \end{cases} \tag{V.47}$$

Calculul „razei" sferei Fermi în spațiul impulsurilor se face cu ușurință. Avem

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int\limits_{\varepsilon_{\vec{p}} < \varepsilon_F} d^3\vec{p} = N. \tag{V.48}$$

Observînd că pentru particule libere avem $\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2M}$ obținem

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi}{3}p_F^3 = N \tag{V.49}$$

de unde

$$p_F = \frac{1}{v^{1/3}}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot 2\pi\hbar. \tag{V.50}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest caz, drumul ce-l vom parcurge pentru stabilirea ecuațiilor de stare este invers celui din cazul precedent. Aceasta deoarece este mai ușor să stabilim mai întîi energia internă și apoi, folosind (V.29), să scriem ecuația termică de stare. Mai întîi observăm că avem

$$\mu = kT \ln \xi.$$

Folosind (V.37) și (V.45) obținem

$$\mu_F = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \tag{V.51}$$

Se observă că parametrul de dezvoltare este $\frac{kT}{\varepsilon_F}$, dezvoltarea fiind rapid convergentă cînd acest parametru este mic. Definind o așa-numită temperatură Fermi din relația

$$kT_F = \varepsilon_F \tag{V.52}$$

se observă că pentru $T \ll T_F$ gazul Fermi are o comportare cuantică, ce se deosebește fundamental de comportarea unui gaz perfect clasic. Spunem că în acest interval gazul Fermi este „degenerat".

Energia medie a gazului Fermi poate fi scrisă ca

$$U = \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^\infty \mathrm{d}p \cdot p^2 \bar{n}_{\vec{p}}. \tag{V.53}$$

Să observăm acum că numărul mediu de ocupare a stărilor se poate scrie ca

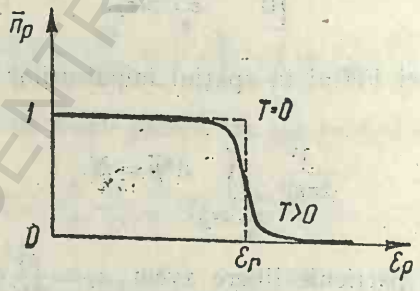


Fig. V.1

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} + 1}. \tag{V.54}$$

Este interesant să reprezentăm curba de umplere a stărilor la $T = 0$ și $T > 0$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede că la $T > 0$ există nivele energetice sub nivelul Fermi care rămîn neocupate și în același timp apar nivele energetice superioare ocupate. Reîntorcîndu-ne la expresia energiei interne se observă că avem

$$U = \frac{V}{4\pi^2 m\hbar^3}\int_0^\infty \mathrm{d}p\,\frac{p^5}{5}\left(-\frac{\partial}{\partial p}\bar{n}_{\vec{p}}\right) = \frac{\beta V}{20\,\pi^2 m^2\hbar^3}\int_0^\infty \mathrm{d}p\,\frac{p^6 e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1}. \quad \text{(V.55)}$$

Să observăm că în jurul valorii $p = p_F$ derivata este maximă și astfel este firesc să dezvoltăm expresia (V.55) în jurul acestei valori a impulsului. Punînd

$$\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right) = t \quad \text{(V.56)}$$

obținem

$$U = \frac{V}{20\,\pi^2 m\hbar^3}(2m\mu)^{5/2}\int_{-\beta\mu}^\infty \frac{e^t}{(e^t+1)^2}\left(1+\frac{t}{\beta\mu}\right)^{3/2}\mathrm{d}t. \quad \text{(V.57)}$$

Observînd că al doilea termen al produsului din integrand poate fi scris

$$\left(1+\frac{t}{\beta\mu}\right)^{5/2} = 1 + \frac{5}{2}\frac{t}{\beta\mu} + \frac{15\,t^2}{8(\beta\mu)^2} + \ldots \quad \text{(V.58)}$$

și din cauza descreșterii exponențiale spre infinit putem scrie

$$\int_{-\beta\mu}^\infty \to \int_{-\infty}^\infty \quad \text{(V.59)}$$

avem

$$U = \frac{V}{10m\pi^2\hbar^3}(2m\mu)^{5/2}\left(1 + \frac{5\pi^2}{8}\frac{kT^2}{\varepsilon_F} + \ldots\right). \quad \text{(V.60)}$$

Notînd din nou $(\mu)_{T=0} = \varepsilon_F$, și ținînd cont de relația (V.51), obținem în final

$$U = \frac{3}{2}N\varepsilon_F\left[1 + \frac{3\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\varepsilon_F^2} + \cdots\right]. \quad \text{(V.61)}$$

Am folosit mai sus faptul că

$$\sum_{|\vec{p}|<p_F}\frac{p^2}{2m} \to \frac{V}{2m(2\pi\hbar)^3}\int_{\varepsilon_F} p^2\,\mathrm{d}\vec{p} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \quad \text{(V.62)}$$

ținînd cont și de (V.49).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Evident, presiunea gazului Fermi degenerat va fi dată din relația (V.29)

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{5}\frac{\varepsilon_F}{v}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{V.63}$$

Este interesant de observat că chiar la $T = 0$ presiunea gazului perfect Fermi nu se anulează. Aceasta deoarece în conformitate cu principiul de excluziune al lui Pauli o singură particulă se poate găsi în starea de impuls nul.

Calculînd dependența de temperatură a căldurii specifice la volum constant a gazului perfect Fermi degenerat, obținem la $T \to 0$

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \approx \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\varepsilon_F}Nk \tag{V.64}$$

și se observă că aceasta scade proporțional cu temperatura, ceea ce este în contradicție cu legea lui Dulong și Petit care prezice o căldură specifică constantă egală cu $\frac{3}{2}kN$.

Ca o primă aplicație imediată a distribuției Fermi-Dirac să analizăm emisia termoelectronică. Presupunînd că metalul emițător umple semispațiul $z > 0$ și că suprafața de separație este planul $z = 0$ (față de micimea dimensiunilor electronului orice suprafață macroscopică poate fi considerată plană) și că în interiorul metalului energia potențială a electronilor este tocmai ε_F în timp ce în exterior este $W > \varepsilon_F$, avem pentru curentul de-a lungul axei z

$$I_z = 2\frac{e}{m}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\int_{\sqrt{2mW}}^{\infty}\frac{p_z\,\mathrm{d}p_z}{e^{\beta(p^2/2m-\varepsilon_F)}+1}. \tag{V.65}$$

Considerînd că $\beta(W - \varepsilon_F) \gg 1$, și neglijînd la numitor 1 în comparație cu exponențiala, obținem prin integrări facile

$$I_z = \frac{4\pi em}{(2\pi\hbar)^3}k^2T^2e^{-\frac{W-\varepsilon_F}{kT}}. \tag{V.66}$$

Calculul aceleiași mărimi în statistica clasică ne-ar fi dus la

$$I_z = \frac{eN_0/V}{\sqrt{2\pi m}}\sqrt{kT}\,e^{-\frac{W}{kT}}. \tag{V.67}$$

Or se știe că legea experimentală a lui Richardson concordă cu (V.66) și numai foarte calitativ cu (V.67), ceea ce confirmă odată în plus utilitatea distribuției Fermi-Dirac.

Calculul entropiei gazului electronic la $T \to 0$ ne arată că aceasta tinde spre zero atunci cînd $T \to 0$, ceea ce concordă cu teoria lui Nernst. Într-adevăr, folosind (V.25) și (V.3') avem

$$S = k\beta \left(\frac{5}{3} U - \mu N \right) \tag{V.68}$$

și înlocuind aici (V.61) și (V.51), obținem

$$S = Nk\beta\varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{k^2T^2}{\varepsilon_F} - 1 + \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2T^2}{\varepsilon_F^2} \right)$$

sau

$$S = \frac{\pi}{2} Nk \frac{kT}{\varepsilon_F} \tag{V.69}$$

ceea ce confirmă cele spuse mai sus.

Menționăm aici că cele mai caracteristice aplicații ale considerațiilor de mai sus se referă la gazul electronic din metale. În afară de proprietățile calorice ale gazului electronic deduse mai sus, cu ajutorul teoriei schițate aici se pot explica proprietățile magnetice ale gazului electronic.

Studiul aprofundat al proprietăților gazului electronic se poate realiza în cadrul mecanicii cuantice a sistemelor multiparticulă folosind tehnici inspirate din teoria cuantică a cîmpurilor. Cu metodele puternice ale acestei teorii se pot explica fenomene care implică un rafinament al tehnicii de calcul arareori întîlnit în fizică, cum ar fi proprietățile supraconductoare ale unor substanțe.

V.4. GAZUL FOTONIC

Este bine știut faptul că într-o incintă închisă vidată ai cărei pereți sînt menținuți la o temperatură oarecare există un cîmp electromagnetic în echilibru termic cu pereții incintei. Distribuția spectrală a frecvențelor cîmpului electromagnetic depinde de temperatură și nu depinde de natura pereților. Această lege de bază a termodinamicii radiației a fost stabilită printr-un șir de raționamente termodinamice strălucite elaborate în secolul trecut de o seamă de fizicieni de frunte ca Wien, Boltzmann, Stefan etc. Din această pricină o astfel de incintă (independent de natura pereților) poartă denumirea de *corp negru*. Legile de bază ale termodinamicii corpului negru au fost stabilite încă în secolul trecut, în cadrul fizicii clasice. Este important să acceptăm aici că toate concluziile *termodinamice* elaborate în cadrul fizicii clasice își păstrează valabilitatea și în fizica cuantică. Dar ceea ce a dus la un dezastru în termodinamica clasică a radiației a rezultat din acceptarea nelimitată a legii echipartiției energiei. Încă în fizica clasică s-a înțeles că radiația electromagnetică dintr-o astfel de incintă este echivalentă cu un ansamblu de oscilatori armonici liniari. Or, acceptînd

legea echipartiției energiei rezultă ca la orice temperatură energia medie a unui oscilator liniar este kT. Introducînd această valoare în expresia densității de radiație și a energiei totale a radiației dintr-o incintă se ajunge la concluzii nu numai în contradicție cu experiența dar care sînt și intrinsec absurde (de exemplu, că energia oricărui corp negru diverge spre infinit). Cîștigul esențial rezultat din folosirea teoriei cuantice constă tocmai în înlăturarea acestor contradicții interne ale termodinamicii radiației.

Se știe că un corp electromagnetic poate fi conceput și ca un gaz fotonic, fotonii fiind particule cu masă nulă, cu spin întreg (unitate), deci ascultînd de statistica Bose-Einstein. Viteza fotonilor în vid fiind întotdeauna egală cu cea a luminii și masa fotonilor fiind nulă, spinul fotonilor (care în general ar putea avea trei orientări independente) poate avea în acest caz doar două orientări independente, ambele de-a lungul vectorului impuls al fotonului: una paralelă și alta antiparalelă cu impulsul fotonului. Celor două proiecții ale spinului fotonului le corespund unde electromagnetice plane polarizate circular dreapta, respectiv stînga. Printr-o suprapunere a celor două tipuri de unde plane polarizate circular se pot obține unde plane polarizate, liniar, la care ne vom referi în continuare.

Prin urmare, cîmpul electromagnetic liber din incintă va fi conceput ca un ansamblu de fotoni de frecvențe diferite, avînd energia $\hbar\omega$, impulsul $\hbar\vec{k}$ $\left(\text{unde } \vec{k} \text{ este vectorul de undă și } |\vec{k}| = \frac{\omega}{c}\right)$ și vectorul de polarizare $\vec{\varepsilon}$, $|\vec{\varepsilon}| = 1, \vec{k}\cdot\vec{\varepsilon} = 0$. Cîmpul electric al undei electromagnetice atașate fotonului specificat mai sus este

$$\vec{E}(\vec{r},\ t) = \vec{\varepsilon}\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}. \tag{V.70}$$

Transversalitatea vectorului de polarizare $\vec{\varepsilon}$ este echivalentă cu transversalitatea cîmpului electromagnetic față de direcția de propagare $\vec{k}$. Cîmpului electromagnetic închis într-o incintă cubică de latura L îi corespunde, din motive de periodicitate spațială cu perioada L, vectorul de undă

$$\vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L} \tag{V.71}$$

unde $\vec{n}$ este versorul direcției $\vec{k}$ înmulțit cu $0, \pm 1, \pm 2\ldots$ Numărul stărilor de impuls (ca mărime) cuprins între $\vec{k}$ și $\vec{k} + \mathrm{d}\vec{k}$ este

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2\, \mathrm{d}k. \tag{V.72}$$

În orice stare se poate afla un număr arbitrar de fotoni. Energia totală a cîmpului electromagnetic pentru care în starea k există $n_{\vec{k}}$ fotoni de polizare $\vec{\varepsilon}$ este dată de

$$E = \sum_{\vec{k},\,\varepsilon} \hbar\omega n_{\vec{k},\,\varepsilon}. \tag{V.73}$$

unde, așa cum am spus mai sus,

$$n_{\vec{k},\varepsilon} = 0, 1, 2, \ldots \tag{V.74}$$

Trebuie să acceptăm aici că numărul total de fotoni nu este dat. Deci funcția de partiție poate fi scrisă ca

$$Z = \sum_{\substack{\text{toate}\\ \text{partițiile}}} e^{-\beta E} \tag{V.75}$$

fără nici o restricție pe numărul de particule. Vom avea deci

$$Z = \sum_{\substack{\text{toate}\\ \text{partițiile}}} e^{-\beta \sum_{\vec{k},\varepsilon} \hbar\omega n_{\vec{k},\varepsilon}} \prod_{\vec{k},\varepsilon} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \prod_{\vec{k},\varepsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{V.76}$$

De aici se poate obține cu ușurință

$$\bar{n}_k = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial(\hbar\omega)} \ln Z = \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{V.77}$$

Energia internă devine

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \sum_k \hbar\omega \bar{n}_k. \tag{V.78}$$

Pentru a calcula presiunea radiației definite ca

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \tag{V.79}$$

să observăm că putem scrie

$$\ln Z = -2 \sum_n \ln\left[1 - e^{-\frac{\beta\hbar c \cdot 2\pi |\vec{n}|}{V^{1/3}}}\right]. \tag{V.80}$$

De aici rezultă

$$P = \frac{1}{3V} \sum_k \hbar\omega \bar{n}_k = \frac{1}{3V} U. \tag{V.81}$$

La limita $V \to \infty$ nivelele energetice se înghesuie pînă la trecerea la un spectru continuu și obținem

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 \, dk \, \frac{\hbar c k}{e^{\beta\hbar c k} - 1} = \frac{Vh}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega \cdot \omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{V.82}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Densitatea spectrală de energie devine

$$\rho(\omega, t) = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \tag{V.83}$$

în concordanță cu legea lui Wien. Aceasta este legea descoperită de Planck, și-i poartă numele. Dependența de frecvență a densității de radiație stabilită mai sus nu mai duce la rezultatele absurde din termodinamica clasică a radiației. Calculînd integrala (V.82) obținem

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}. \tag{V.84}$$

Notînd acum $I(\omega, t) = c\rho(\omega, t)$ și $I(T) = c\frac{U(T)}{V}$ și numind prima mărime densitate spectrală de flux de radiație și a doua densitate totală de flux de radiație obținem

$$I(T) = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15(\hbar c)^3} \tag{V.85}$$

ceea ce concordă cu legea Stefan-Boltzmann, iar căldura specifică (volumică) a radiației devine

$$C_V = \frac{4\pi^2 k^4 T^3}{15(\hbar c)^3}.$$

Rezultatele de mai sus sînt în foarte bună concordanță cu experiența și așază termodinamica radiației pe baze necontradictorii.

Se arată cu ușurință, prin rezolvare grafică, egalînd cu zero derivata în raport cu frecvența a densității de radiație $p(\omega, T)$ că la o temperatură dată T densitatea spectrală de radiație are un maxim la o frecvență

$$(\omega)_{\rho_{max}} = aT. \tag{V.86}$$

Se observă că odată cu creșterea temperaturii, frecvența corespunzătoare maximului densității spectrale de energie crește proporțional cu temperatura. Aceasta este cunoscută „lege a deplasării".

Să mai remarcăm, în sfîrșit, că presiunea radiației dată de (V.81) poate fi transcrisă cu (V.84) ca

$$P = \frac{\pi^2 k^4 T^4}{45(\hbar c)^3}. \tag{V.87}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculul energiei libere a radiației corpului negru se poate face fie direct, fie observînd că formula lui Gibbs $U = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{E}{T}\right)}{\partial T}$ concordă cu o expresie a energiei libere de forma

$$F = -V\frac{\pi^2 k^4 T^4}{45(\hbar c)^3}. \tag{V.88}$$

Dependența de temperatură a entropiei radiației este în concordanță cu principiul lui Nernst. Într-adevăr

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4V\pi^2 k^4}{45(\hbar c)^3} T^3 \tag{V.89}$$

ceea ce ne arată că la $T \to 0$, $S \to 0$.

V.5. GAZUL BOSE DEGENERAT

Ecuația de stare a gazului Bose este, după cum știm

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \frac{1}{V}\ln(1-\xi).$$

Dar pentru a obține o ecuație de stare numai în parametri ușor accesibili experimentului, trebuie să eliminăm fugacitatea ξ între această ecuație și

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda_3} g_{3/2}(\xi) + \frac{1}{V}\frac{\xi}{1-\xi} \tag{V.90}$$

unde v, $g_{3/2}$ și λ au semnificațiile cunoscute.

Să observăm mai întîi că ecuația de mai sus are sens numai pentru fugacități cuprinse în intervalul

$$0 \leqslant \xi \leqslant 1.$$

În acest interval al variabilei ξ funcția $g_{3/2}(\xi)$ este pozitivă și monoton crescătoare. Pentru $\xi = 1$ funcția are valoarea

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2{,}612. \tag{V.91}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin urmare, în intervalul [0, 1] al valorilor fugacității putem scrie

$$g_{3/2}(\xi) \leqslant 2{,}612. \tag{V.92}$$

Reamintindu-ne acum că în cazul statisticii Bose

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{\xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}}{1 - \xi e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}}}$$

unde $\bar{n}_{\vec{p}}$ reprezintă numărul mediu de particule ce ocupă starea de impuls $\vec{p}$, observăm că

$$\frac{\xi}{1-\xi} = \bar{n}_0$$

și relația (V.90) poate fi scrisă ca

$$\lambda^3 \frac{\bar{n}_0}{V} = \frac{\lambda^3}{v} - g_{3/2}(\xi). \tag{V.93}$$

Prin urmare, dacă volumul specific la temperatura dată este astfel încît

$$\frac{\lambda^3}{v} > 2{,}612 \tag{V.94}$$

în starea de impuls nul se găsește o proporție finită din numărul total de particule. Socotind că particulelor de impuls nul le corespunde un fel de fază lichidă putem spune că în cazul de față avem un fel de condensare a particulelor Bose-Einstein. În acest sens se poate spune că domeniul definit de (V.94) din spațiul $P - v - T$ este domeniul în care avem condensare Bose-Einstein și în acest domeniu avem un amestec de două faze, cea condensată corespunzînd particulelor cu $\vec{p} = 0$ și cea gazoasă corespunzînd particulelor cu $|\vec{p}| > 0$. Suprafața din spațiul $P - v - T$

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) \tag{V.95}$$

separă domeniul de condensare de restul spațiului. La o temperatură dată T ecuația (V.95) definește un volum specific critic

$$v_c = \frac{\lambda^3(T)}{g_{3/2}(1)} \tag{V.96}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

și invers, la un volum specific dat, ecuația (V.95) definește o lungime de undă termică critică

$$\lambda_c^3 = v g_{3/2}(1) \tag{V.97}$$

care este de ordinul de mărime al distanței medii dintre molecule (avîndu-se în vedere faptul că $g_{3/2}(1)$ este de ordinul de mărime al unității). Avîndu-se în vedere dependența de temperatură a lungimii de undă termice, avem definită o temperatură critică

$$kT_c = \frac{2\pi\hbar^2/m}{[v g_{3/2}(1)]^{2/3}} \tag{V.98}$$

În general, ecuația (V.90) este transcendentă și deoarece funcția $g_{3/2}(\xi)$ cît și $\frac{\xi}{1-\xi}$ $(0 \leqslant \xi \leqslant 1)$ sînt monoton crescătoare de parametrul ξ, ξ care poate fi obținut în principiu prin inversarea dependenței funcționale, se obține doar prin laborioase calcule numerice.

Să observăm acum că pentru $V \to \infty$ valoarea lui ξ se poate obține din ecuația (V. 90) pe baza observațiilor de mai sus. Într-adevăr, avem pentru

$$\frac{\lambda^3}{v} \geqslant g_{3/2}(1) \to \xi = 1 \tag{V.99}$$

iar pentru

$$\frac{\lambda^3}{v} \leqslant g_{3/2}(1) \to \xi = \text{rădăcinile ecuației}$$

$$g_{3/2}(\xi) = \frac{\lambda^3}{v} \text{ (numeric)}.$$

În aceleași condiții obținem cu ușurință

$$\frac{\bar{n}_0}{N} = \begin{cases} 0 \text{ pentru } \dfrac{\lambda^3}{v} \leqslant g_{3/2}(1) \\ 1 - \left(\dfrac{T}{T_c}\right)^3 = 1 - \dfrac{v}{v_c} \text{ pentru } \dfrac{\lambda^3}{v} \geqslant g_{3/2} \end{cases} \tag{V.100}$$

Este demn de relevat faptul că pentru $T < T_c$ nivelul $|\vec{p}| = 0$ conține o proporție finită din numărul total de particule, în timp ce toate celelalte nivele conțin o proporție neglijabilă de particule $(\bar{n}_i/N) \to 0$. La tempera-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

turi superioare temperaturii critice nici un nivel nu mai conține o proporție finită de particule. La $T = 0$ toate particulele se găsesc pe nivelul $p = 0$.

Condensarea Bose-Einstein este o schimbare de fază de speța întîi, funcțiile termodinamice modificîndu-și esențial proprietățile analitice la trecerea din interiorul domeniului de condensare în afara acestuia.

În domeniul $\frac{\lambda^3}{v} \leqslant g_{3/2}(1)$, $\frac{\bar{n}_0}{N} \approx 0$ și avem definițiile implicite echivalente ale fugacității ξ

$$g_{3/2}(\xi) = \frac{\lambda^3}{v}$$

$$\frac{g_{3/2}(\xi)}{g_{3/2}(1)} = \frac{v_c}{v}, \quad \frac{g_{3/2}(\xi)}{g_{3/2}(1)} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}; \tag{V.101}$$

La aceeași limită $V \to \infty$ avem ecuațiile de stare

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi), & v > v_c \\ \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1), & v < v_c \end{cases} \tag{V.102}$$

unde

$$g_{5/2}(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1{,}342. \tag{V.103}$$

Se observă că pentru $v < v_c$ presiunea nu depinde de v, astfel încît la diferite temperaturi obținem diagramele din fig. V.2.

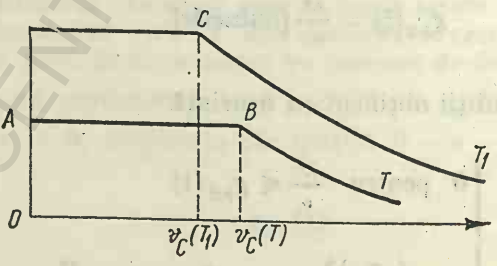


Fig. V.2

Exact ca în cazul condensării gazelor putem considera că porțiunea orizontală a izotermei corespunde unui echilibru dinamic dintre faza lichidă și cea de „vapori" iar porțiunea descrescătoare (la v crescător) a izotermei poate fi considerată ca reprezentînd gazul perfect Bose-Einstein.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Putem obține cu ușurință ecuația corespunzătoare ecuației Clapeyron observînd că presiunea vaporilor este

$$P_0(T) = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1). \tag{V.103}$$

Derivînd în raport cu temperatura obținem

$$\frac{\mathrm{d}P_0(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{5}{2}\frac{kg_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \frac{1}{Tv_c}\left[\frac{5}{2}kT\frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\right]. \tag{V.104}$$

Observînd că volumul specific al lichidului este neglijabil în comparație cu cel al gazului avem

$$\Delta v = v_c. \tag{V.105}$$

Înlocuindu-l pe v_c din relația (V.105) în (V.104) obținem ecuația echivalentă cu ecuația Clapeyron, mărimea

$$\frac{5}{2}kT\frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = L \tag{V.106}$$

jucînd rolul de căldură latentă specifică de schimbare de fază. Se pot calcula cu ușurință toate funcțiile termodinamice ale gazului Bose-Einstein deasupra valorilor critice sau sub acestea. Avem

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}Pv = \begin{cases} -\frac{2}{2}\frac{kTv}{\lambda^3}g_{5/2}(\xi) \\ \\ \frac{3}{2}\frac{kTv}{\lambda^3}g_{5/2}(1) \end{cases} \tag{V.107}$$

$$\frac{F}{NkT} = \begin{cases} \frac{v}{\lambda^3}g_{5/2}(\xi) - \ln\xi \\ \\ \frac{v}{\lambda^3}\xi_{5/2}(1) \end{cases} \tag{V.108}$$

$$\frac{G}{NkT} = \begin{cases} \ln\xi \\ 0 \end{cases} \tag{V.109}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{S}{Nk} = \begin{cases} \dfrac{5}{2}\dfrac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \ln \xi \\ \\ \dfrac{5}{2}\dfrac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \end{cases} \tag{V.110}$$

$$\frac{C_v}{Nk} = \begin{cases} \dfrac{15}{4}\dfrac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \dfrac{9}{4}\dfrac{g_{3/2}(\xi)}{g_{1/2}(\xi)} \\ \\ \dfrac{15}{4}\dfrac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \end{cases} \tag{V.111}$$

(am folosit funcția $g_{1/2}(\xi)$ definită printr-o serie de puteri ale variabilei ξ, similară cu a funcțiilor anterior definite).

Vom observa că entropia definită de (V.110) tinde spre zero atunci cînd $T \to 0$, în concordanță cu principiul lui Nernst.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.
FLUCTUAȚII

VI.1. PRELIMINARII

Chiar pentru fondatorii termodinamicii fenomenologice a fost clară ideea că echilibrul termodinamic al sistemelor nu are un caracter static ci unul dinamic, în sensul că un sistem termodinamic în echilibru realizează în decursul timpului stări foarte vecine de starea de echilibru, oarecum grupate în jurul acesteia. Firesc, însă, în cadrul termodinamicii fenomenologice nici nu se poate pune problema estimării acestor „fluctuații" în jurul stării de echilibru.

Considerentele din capitolele anterioare ne-au permis să calculăm dependența de echilibru a funcțiilor termodinamice de stare de parametrii microscopici ai sistemului. În funcție de condițiile de izolare a sistemului am putut scrie

$$S = k \ln \Gamma ; \quad \text{(distribuția macrocanonică)} \tag{VI.1}$$

$$-F/T = k \ln Z ; \quad \text{(distribuția canonică)} \tag{VI.2}$$

$$pV/T = k \ln \Xi ; \quad \text{(distribuția macrocanonică)} \tag{VI.3}$$

unde Γ, Z și Ξ se exprimă cu ajutorul parametrilor microscopici ai sistemului.

Se pune întrebarea firească dacă unica utilitate a formulelor (VI.1—3) este aceea de a ne furniza funcțiile termodinamice. Dacă vom avea în vedere un rezultat fundamental al termodinamicii fenomenologice, acela că la echilibru entropia S, energia liberă F și, în general, toate potențialele termodinamice au un extremuum (maxim sau minim), utilizînd metodele standard ale calculului probabilităților vom putea dobîndi un șir de concluzii de o utilitate deosebită. Vom putea calcula fluctuațiile parametrilor termodinamici ai sistemelor în jurul stării de echilibru în funcție de structura microscopică a sistemelor. De la început trebuie să precizăm că în cele ce urmează vom elabora o teorie clasică a fluctuațiilor. Aceasta din două motive, unul de natură pragmatică și altul de natură principială.

Se știe bine că teoria fluctațiilor a fost elaborată în cadrul statisticii clasice, furnizînd o sumedenie de concluzii de maximă importanță practică, verificate prin confruntarea cu datele experimentale. Și conținutul capitolelor anterioare, deși se bazează în mare măsură pe mecanica cuantică, are un pregnant spirit clasic, metodele cuantice fiind folosite doar ca un complement al metodelor clasice. Aceasta, deoarece excluzînd unele arii în care caracterul cuantic al abordării este esențial (cazul gazelor Fermi-Dirac și Bose-Einstein degenerate), utilizarea aparatului mecanicii cuantice are o semnificație metodologică. Teoria clasică a fluctuațiilor ne va furniza cadrul de aplicare a unei game largi de metode, inspirate de calculul probabilităților, a căror esență rămîne neschimbată atunci cînd se trece la statistica cuantică. Un alt argument pragmatic este acela că materialul experimental al fluctuațiilor clasice este extrem de bogat și concludent și, ca atare, compararea teoriei cu experimentul este extrem de favorizată.

Argumentul de natură principială este, oarecum, subiectiv. După părerea noastră, excluzînd unele rezultate oarecum academice, teoria cuantică a fluctuațiilor nu este încă o disciplină suficient de solid constituită pentru a fi vehiculată într-o lucrare de largă accesibilitate de genul celei de față.

De aceea, înainte de a trece la elaborarea metodelor de lucru va trebui să stabilim explicit în ce condiții este aplicabilă teoria clasică a perturbațiilor. Să considerăm o mărime clasică oarecare x variabilă în timp cu viteza $\dot{x}$. Mecanica cuantică ne spune că între nedeterminările mărimii x și ale energiei E există relația de nedeterminare a lui Heisenberg

$$\Delta E \cdot \Delta x \sim \hbar \dot{x} \tag{VI.4}$$

$\dot{x}$ fiind viteza clasică de modificare a mărimii x atunci cînd sistemul este scos din starea de echilibru. Notînd prin τ timpul de relaxare a mărimii x vom avea evident $\dot{x} \sim \frac{x}{\tau}$ și relația (VI.4) devine

$$\Delta E \cdot \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}. \tag{VI.5}$$

Relația (VI.5) mai poate fi scrisă și sub forma mai convenabilă

$$\Delta E \cdot \frac{\Delta x}{x} \sim \frac{\hbar}{\tau}. \tag{VI.5'}$$

Se poate vorbi despre o valoare a mărimii x numai dacă „eroarea relativă" în definirea acesteia este foarte mică, adică dacă $\frac{\Delta x}{x} \ll 1$. Prin urmare, avem

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}. \tag{VI.6}$$

Semnificația relației (VI.6) este evidentă. Pentru a opera cu metodele fizicii clasice este necesar ca nedeterminarea energiei sistemului să fie mare în comparație cu nedeterminarea cuantică minimă. Altfel spus, este necesar

ca izolarea adiabatică a sistemului să fi realizată în sens macroscopic, fenomenologic, și nu în sensul cuantic (închiderea sistemului într-o groapă infinită de potențial). Socotind că E are semnificația de energie internă, termodinamică, a sistemului vom avea

$$\Delta E \sim T\Delta S \tag{VI.7}$$

unde T este temperatura sistemului, iar S entropia sa. Să ne reamintim, însă, formula (VI.1). Ținînd cont de faptul că în cazul distribuției microcanonice volumul din spațiul fazelor cuprins între hipersuprafețele E și $E + \Delta E$ este mic în comparație cu volumul închis de hipersuprafața $H = E$, vom avea

$$T\Delta S \sim Tk. \tag{VI.8}$$

Prin urmare, vom putea scrie

$$Tk \gg \frac{\hbar}{\tau} \tag{VI.9}$$

sau, pentru temperatura T vom obține condiția

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau k}. \tag{VI.10}$$

Înterpretarea intuitivă a condiției (VI.10) este simplă: pentru a putea aplica teoria clasică este necesar ca pentru un timp de relaxare dat, temperatura sistemului să fie suficient de mare pentru ca produsul $T\tau$ să fie mare în comparație cu $\frac{\hbar}{k}$, sau că la o temperatură dată T timpul de relaxare să fie suficient de mare. În cele ce urmează vom considera întotdeauna că sînt realizate condițiile pentru aplicarea teoriei clasice a fluctuațiilor.

VI.2. FLUCTUAȚIA UNEI SINGURE MĂRIMI MACROSCOPICE

Ideea de bază a teoriei fluctuațiilor poate fi formulată fie prin generalizarea unor observații din capitolele precedente, fie pur și simplu prin postularea anumitor comportări ale parametrilor termodinamici. Noi vom folosi rezultatele deja cunoscute mai mult ca argumente de plauzibilitate.

De la început, precizăm că în cele ce urmează nu vom studia problema generală a fluctuațiilor parametrilor macroscopici ci ne vom restrînge la așa-numitele fluctuații de echilibru, adică la fluctuații în vecinătatea stărilor de echilibru ale sistemelor. Astfel, atunci cînd am discutat distribuția canonică în statistica clasică am arătat că energia unui sistem în echilibru termodinamic cu un termostat este o mărime aleatoare, care ia de preferință valori în vecinătatea unei valori „medii" $\bar{E}$. Calculînd abaterea pătratică medie relativă de la această valoare am constatat că avem

$$\sqrt{\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}^2}} = \frac{\Delta E}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \tag{VI.11}$$

unde n este numărul de ,,molecule'' ale sistemului.

Se observa acolo că pentru sisteme suficient de mari ,,fluctuațiile'' energiei în jurul valorii de echilibru erau destul de mici pentru a se trage concluzia că pentru aceste sisteme distribuția canonică ne furnizează aceleași concluzii ca și distribuția microcanonică. În mod similar, calculînd fluctuațiile numărului de particule pentru un sistem termodinamic care realizează un schimb de energie și de substanță cu mediul ambiant am constatat că acestea sînt foarte mici dacă sistemul este suficient de mare și implicit că distribuția macrocanonică este echivalentă cu cea canonică. Calculul fluctuațiilor energiei ne-ar fi permis să arătăm că și distribuția macrocanonică este echivalentă cu cea microcanonică. Prin urmare, pentru sisteme suficient de mari, concluziile ce le putem desprinde din cele trei distribuții sînt echivalente. Această constatare ne va permite, în cele ce urmează, să ne concentrăm atenția asupra distribuției microcanonice, care prezintă unele particularități ce vor fi menționate mai jos.

Concluzia cea mai importantă ce o desprindem din considerentele de mai sus este aceea că parametrii macroscopici sînt mărimi aleatoare distribuite în jurul și în imediata vecinătate a unor valori medii.

Vom putea deci utiliza metodele calculului probabilităților în studiul comportării acestor parametri. Este util de accentuat aici faptul că utilizarea calculului probabilităților la studiul comportării parametrilor macroscopici în jurul stării de echilibru este o consecință a întregii ,,filozofii'' pe care se bazează fizica statistică.

După cum se știe, unul din rezultatele fundamentale ale statisticii clasice este stabilirea relației dintre entropie și volumul din spațiul fazelor ocupat de ansamblul respectiv (relația lui Boltzmann)

$$S = k \ln \Gamma. \tag{VI.12}$$

De aici putem exprima volumul Γ din spațiul fazelor

$$\Gamma = e^{\frac{S}{k}}. \tag{VI.12'}$$

Utilizarea entropiei ca funcție caracteristică este avantajoasă deoarece, mai ales în ultima vreme, s-a accentuat legătura dintre entropie și informație.

În același timp unul din principiile de bază ale fizicii statistice este completa echivalență a tuturor volumelor egale din spațiul fazelor sau, altfel spus, probabilități apriori egale. Vorbind semicalitativ, vom spune că realizarea unei stări macroscopice este cu atît mai probabilă cu cît este mai mare volumul din spațiul fazelor în care se găsește punctul reprezentativ al sistemului în condițiile realizării stării respective. Pentru a preciza ideile vom nota prin x parametrul macroscopic considerat și prin $\bar{x}$ valoarea sa medie la echilibru și vom studia cazul în care entropia depinde numai de acest parametru. Vom putea scrie probabilitatea ca, în vecinătatea echilibrului, valoarea parametrului menționat să fie între x și $x + \mathrm{d}x$, sub forma

$$w(x)\mathrm{d}x = e^{\frac{S(x)}{k}}\,\mathrm{d}x. \tag{VI.13}$$

Știind că la echilibru entropia este maximă, dezvoltînd exponentul într-o serie de puteri în jurul stării de echilibru vom avea

$$S(x) = S(\bar{x}) + (x - \bar{x})\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x=\bar{x}} + \frac{(x-\bar{x})^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{x=\bar{x}} + \cdots \qquad \text{(VI.14)}$$

Rămînînd la termenii de ordinul doi și observînd că $S(\bar{x})$ este o constantă și că

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{x=\bar{x}} = 0 \text{ (extremum)}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{x=\bar{x}} < 0 \text{ (maximum)} \qquad \text{(VI.15)}$$

și notînd

$$A = e^{\frac{S(\bar{x})}{k}} \quad \text{și} \quad \gamma = -\frac{1}{k}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_{x=\bar{x}} \qquad \text{(VI.16)}$$

unde γ este o constantă pozitivă, avem

$$w(x)\mathrm{d}x = Ae^{-\frac{\gamma}{2}(x-\bar{x})^2}\mathrm{d}x. \qquad \text{(VI—17)}$$

Punînd condiția de normare pentru $w(x)$ avem

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\gamma}{2}(x-\bar{x})^2}\mathrm{d}x = A\sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}} = 1. \qquad \text{(VI.18)}$$

De aici

$$w(x)\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}}\,e^{-\frac{\gamma}{2}(x-\bar{x})^2}\,\mathrm{d}x. \qquad \text{(VI.19)}$$

Semnificația constantei γ este ușor de stabilit. Calculînd abaterea pătratică medie a mărimii x de la valoarea de echilibru, vom avea

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}(x-\bar{x})^2 e^{-\frac{\gamma}{2}(x-\bar{x})^2}\mathrm{d}x. \qquad \text{(VI.20)}$$

Făcînd în integrală schimbarea de variabilă $x - \bar{x} = u$, avem

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\frac{\gamma}{2}u^2}\mathrm{d}u = \frac{1}{\gamma}. \qquad \text{(VI.21)}$$

Avem, prin urmare,

$$\gamma = \frac{1}{\overline{(x-\bar{x})^2}} = \frac{1}{\overline{(\Delta x)^2}}$$

BCU IAȘI / CNRU UNIVERSITY LIBRARY

și formula finală pentru probabilitate devine

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta x^2})}} e^{-\frac{(x-\bar{x})}{2(\overline{\Delta x})^2}}. \qquad \text{(VI.22)}$$

Rezultatul de mai sus poate fi interpretat în modul următor. Dacă vom putea exprima densitatea de probabilitate pentru ca un parametru x să aibă valoarea între x și $x + dx$ în vecinătatea stării de echilibru sub forma $Ae^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2}\gamma}$, atunci abaterea pătratică medie a parametrului x de la valoarea de echilibru va fi tocmai $1/\gamma$.

Se observă că cu cît $(\overline{\Delta x})^2$ este mai mic cu atît valorile parametrului x sînt mai puternic concentrate în jurul valorii medii $\bar{x}$, adică cu atît este mai ascuțită curba Gauss corespunzătoare distribuției valorii parametrului în jurul valorii de echilibru. Să precizăm acum că $(\overline{\Delta x})^2$ poate fi calculat explicit dacă se cunoaște hamiltonianul sistemului așa că distribuția de probabilitate $w(x)dx$ poate fi calculată explicit. Să mai definim o mărime utilă — lărgimea fluctuației. Vom spune că δx este lărgimea fluctuației dacă măsoară distanța între cele două puncte de pe curba lui Gauss ce corespund unei valori a densității de probabilitate $w(x)$ jumătate din valoarea maximă. Un calcul simplu ne arată că avem

$$\delta x = \sqrt{8(\overline{\Delta x})^2 \ln 2}. \qquad \text{(VI.23)}$$

În sfîrșit, să mai observăm că cunoașterea fluctuației parametrului x în jurul valorii de echilibru ne permite să cunoaștem fluctuația oricărei funcții de x în jurul stării de echilibru. În același ordin de aproximație ca mai sus, avem

$$\overline{(\varphi(x) - \varphi(\bar{x}))^2} = \overline{(x-\bar{x})^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{x=\bar{x}}. \qquad \text{(VI.24)}$$

Foarte adesea expresiile de tipul $\overline{(\varphi(x) - \varphi(\bar{x}))^n}$ se numesc „momente" de ordinul n. Mai sus noi am calculat doar momente de ordinul 2, dar într-un studiu mai complet ar trebuie să ne referim și la momente de ordin superior.

VI.3. FLUCTUAȚIILE ÎN CAZUL MAI MULTOR PARAMETRI MACROSCOPICI. CORELAȚII

Să generalizăm considerațiile din paragraful anterior la situația în care entropia depinde de n parametri termodinamici $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Evident, din nou vom studia comportarea sistemului în jurul stării de echilibru.

Probabilitatea ca parametrii x_j să aibă simultan valorile cuprinse între x_j și $x_j + dx$ va fi

$$w dx_1 dx_2 \cdots dx_n = e^{\frac{S(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{k}}. \tag{VI.25}$$

Procedînd exact la fel ca în cazul unui singur parametru și introducînd simplificarea algebrică $\bar{x}_i = 0$, vom avea

$$\frac{S(x_1, x_2, \ldots, x_n) - S(0, 0, 0, \ldots, 0)}{k} = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n} \gamma_{ij} x_i x_j \tag{VI.26}$$

unde, evident, matricea γ_{ij} depinde de proprietățile microscopice ale sistemului și din modul în care a fost definită se observă că este simetrică. Notînd din nou $A = e^{\frac{S(0)}{k}}$, avem

$$w(x_1, x_2, \ldots, x_n) = A e^{-\frac{1}{2}\sum \gamma_{ij} x_i x_j}. \tag{VI.27}$$

Să observăm că forma pătratică $\Sigma \gamma_{ij} x_i x_j$ este pozitiv definită și, prin urmare, printr-o transformare liniară a parametrilor x_i poate fi adusă la forma canonică în care toți coeficienții sînt egali cu + 1. Fie transformarea liniară căutată

$$x_i = a_{il} x'_l. \tag{VI.28}$$

(Am folosit regula indicelui mut, mai sus, presupunîndu-se sumare după l.) Vom avea, folosind aceeași regulă,

$$\gamma_{ij} x_i x_j = \gamma_{ij} a_{il} a_{jm} x'_l x'_m. \tag{VI.29}$$

Punînd condiția ca noua formă pătratică să fie canonică și cu coeficienți 1, avem

$$\gamma_{ij} a_{il} a_{jm} x'_l x'_m = \delta_{lm} x'_l x'_m \tag{VI.30}$$

unde δ_{lm} este cunoscutul simbol al lui Kronecker. Prin urmare, avem

$$\gamma_{ij} a_{il} a_{jm} = \delta_{lm}. \tag{VI.31}$$

Rearanjînd expresia din stînga egalității de mai sus și notînd cu (γ) și (a) matricele cu elemente γ_{ij} respectiv a_{il} sau a_{jm}, avem

$$(\gamma)(a)(a) = \delta_{lm}. \tag{VI.32}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Făcînd determinanții celor două părți ale egalității (VI.32) și notînd prin a respectiv γ valorile determinanților matricelor (a) respectiv (γ), avem

$$\gamma a^2 = 1. \tag{VI.33}$$

Să calculăm acum expresia constantei de normare A. Vom avea

$$A\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\gamma_{ij}x_ix_j}\,dx_1\cdots dx_n = 1. \tag{VI.34}$$

Făcînd transformarea liniară (VI.28) și observînd că jacobianul transformării este tocmai a, avem

$$Aa\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}x_i'x_j'}\,dx_1'dx_2'\cdots dx_n' = 1.$$

Integrala este egală cu un produs de integrale de același tip și, folosind faptul că $a = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}$, avem

$$A = (2\pi)^{-\frac{n}{2}}\sqrt{\gamma}. \tag{VI.35}$$

Obținem astfel

$$w(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \frac{\sqrt{\gamma}}{(2\pi)^{n/2}}\, e^{-\frac{1}{2}\sum \gamma_{ij}x_ix_j}. \tag{VI.36}$$

Reîntorcîndu-ne la situația inițială în care în general $\overline{x_i} \neq 0$ avem

$$w = \frac{\sqrt{\gamma}}{(2\pi)^{n/2}}\, e^{-\frac{1}{2}\sum\gamma_{ij}(x_i-\bar{x}_i)(x_j-\bar{x}_j)} \tag{VI.36'}$$

unde reamintim că se presupune folosită regula indicelui mut.

Pentru a intui mai bine semnificația coeficienților γ_{ik} să ne oprim la cazul a două variabile x_1 și x_2. Vom avea

$$w(x_1,x_2) = \frac{\sqrt{\gamma}}{2\pi}e^{-\frac{1}{2}[\gamma_{11}(x_1-\bar{x}_1)^2+2\gamma_{12}(x_1-\bar{x}_1)(x_2-\bar{x}_2)+\gamma_{22}(x_2-\bar{x}_2)^2]}.$$

Să presupunem că $\gamma_{12} = 0$. Vom calcula acum

$$(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2) = \frac{\sqrt{\gamma}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)w(x_1, x_2)dx_1dx_2.$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă că integrala se descompune într-un produs de două integrale nule, adică în acest caz

$$\overline{(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)} = \overline{(x_1 - \bar{x}_1)} \cdot \overline{(x_2 - \bar{x}_2)} = 0. \qquad \text{(VI.37)}$$

Se observă că dacă $\gamma_{12} = 0$ cele două mărimi x_1 și x_2 sînt independente, adică necorelate. Acest exemplu ne arată că este util să analizăm în general semnificația coeficienților γ_{ij}. Acesta cu atît mai mult cu cît, în cele ce urmează, vom vedea că rezultatele ce le vom obține au o semnificație practică imediată. Să definim

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_1} = \gamma_{ij}(x_j - \bar{x}_j). \qquad \text{(VI.38)}$$

Valorile medii ale produselor vor fi

$$\overline{(x_i - \bar{x}_i)X_j} = \frac{\sqrt{\gamma}}{(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \gamma_{jl}(x_i - \bar{x}_i)(x_l - \bar{x}_l) \times$$

$$\times e^{-\frac{\gamma_{mn}}{2}(x_m - \bar{x}_m)(x_n - \bar{x}_n)} \, dx_1 \dots dx_n. \qquad \text{(VI.39)}$$

Calculul acestei integrale se efectuează foarte simplu observînd că integrandul se poate scrie ca

$$(x_i - \bar{x}_i) \frac{\partial}{\partial \bar{x}_j} e^{-\frac{\gamma_{mn}}{2}(x_m - \bar{x}_m)(x_n - \bar{x}_n)} \qquad \text{(VI.40)}$$

se efectuează integrala prin părți și se observă că primul termen este nul din cauza comportării la $\pm \infty$ a funcției Gauss, iar al doilea este tocmai δ_{ij}. Avem deci

$$\overline{(x_i - \bar{x}_i) X_j} = \delta_{ij}. \qquad \text{(VI.41)}$$

Înlocuind expresia lui X_j obținem

$$\gamma_{jl}\overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_l - \bar{x}_l)} = \delta_{ij}. \qquad \text{(VI.42)}$$

Înmulțind în ambele părți cu matricea inversă γ^{-1} avem

$$\gamma^{-1}_{mj}\gamma_{jl}\overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_l - \bar{x}_l)} = \gamma^{-1}_{mj}\delta_{ij} = \gamma^{-1}_{mi}. \qquad \text{(VI.43)}$$

Dar avem $\gamma^{-1}_{mj}\gamma_{jl} = \delta_{ml}$ deci

$$\overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_m - \bar{x}_m)} = \gamma^{-1}_{mi}. \qquad \text{(VI.44)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculînd, similar, $\overline{X_i X_j}$ se obține

$$\overline{X_i X_j} = \beta_{ij}. \tag{VI.45}$$

Funcția

$$\frac{\overline{(x_i - \bar{x})(x_j - \bar{x}_j)}}{\left[\overline{(x_i - \bar{x}_i)^2 (x_j - \bar{x}_j)^2}\right]^{1/2}} \tag{VI.46}$$

numită „corelație" ne dă o măsură a interdependenței mărimilor x_i și x_j.

Reîntorcîndu-ne acum la exemplul inițial cu două variabile x_1 și x_2, se observă că dacă $\gamma_{12}^{-1} = 0$ cele două variabile sînt independente. Dar în cazul unei matrice cu două linii și două coloane

$$\gamma_{12}^{-1} = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{12}^2 - \gamma_{11}\gamma_{22}} \tag{VI.47}$$

și $\gamma_{12}^{-1} = 0$ implică $\gamma_{12} = 0$. Prin urmare, am demonstrat și reciproca afirmației de la care am pornit, anume că dacă $\gamma_{12} = 0$ cele două variabile x_1 și x_2 sînt independente.

În sfîrșit, urmînd același drum ca în cazul dependenței de o singură variabilă, putem spune că dacă avem o funcție $f(x_1, \ldots, x_n)$ atunci abaterea pătratică medie la echilibru va fi

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \overline{x_i x_j} \tag{VI.48}$$

și ținînd cont de (VI.44) avem

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \gamma_{ij}^{-1}. \tag{VI.49}$$

Menționăm că mai sus $\frac{\partial f}{\partial x}$ trebuie înțeleasă ca valoarea derivatei parțiale pentru starea de echilibru în care $x_1 = \bar{x}_1$, $x_2 = \bar{x}_2, \ldots, x_n = \bar{x}_n$.

VI.4. FLUCTUAȚIILE PARAMETRILOR TERMODINAMICI

Rezultatele paragrafelor 2 și 3 ale acestui capitol vor fi utilizate aici pentru calcularea fluctuațiilor parametrilor termodinamici.

Să considerăm un subsistem al unui sistem oarecare, în echilibru termic, mecanic și de compoziție cu sistemul întreg. Dorim să calculăm probabilitatea ca parametrii termodinamici ai subsistemului să ia valori vecine valorilor de echilibru. Fie x un parametru de care depinde entropia subsistemului considerat. Probabilitatea ca parametrul x să ia o valoare între x și $x + dx$ vecină valorii de echilibru este proporțională cu

$$w(x) \sim e^{\frac{1}{k}[S(x) - S(\bar{x})]}. \tag{VI.59}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm că la trecerea subsistemului din starea de echilibru caracterizată prin parametrul x în starea vecină $\bar{x}$, sistemul întreg trece din starea $\bar{A}$ în starea A. În decursul acestei transformări efectuează un lucru mecanic care este minim atunci cînd transformarea este reversibilă. Expresia lucrului minim se poate scrie sub forma

$$W_{min} = \int_{\bar{A}}^{A} (dU - TdS) \tag{VI.60}$$

unde U și S sînt energia internă și entropia sistemului întreg, iar T este temperatura sistemului (variabilă în cursul procesului). Deoarece starea subsistemului corespunzătoare parametrului x este vecină celei de echilibru, cu atît mai mult starea A a sistemului va fi vecină stării de echilibru și ca atare putem considera că temperatura T este constantă și egală cu temperatura de echilibru $\bar{T}$. Pe de altă parte sistemul total se consideră izolat și deci $dU = 0$. Vom avea deci

$$W_{min} = -\bar{T}[S(x) - S(\bar{x})] \tag{VI.61}$$

și, prin urmare, expresia (VI.59) devine

$$w \sim e^{-\frac{W_{min}}{kT}} \tag{VI.62}$$

unde am omis bara deasupra temperaturii T, înțelegînd că luăm temperatura de echilibru a sistemului întreg. Din termodinamică se știe că

$$W_{min} = \Delta E - T\Delta S + p\,\Delta V \tag{VI.63}$$

unde T și p sînt temperatura și presiunea de echilibru ale corpului. Expresia de mai sus mai poate fi transcrisă și altfel. Dezvoltînd în serie ΔE în jurul valorii de echilibru obținem

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)\Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)\Delta V + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)\Delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)\Delta S \Delta V + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)\Delta V^2\right\} + \dots \tag{VI.64}$$

Dar din principiul doi al termodinamicii se știe că $\frac{\partial E}{\partial S} = T$ și $\frac{\partial E}{\partial V} = -p$, deci

$$W_{min} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)\Delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)\Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)\Delta V^2\right\}. \tag{VI.65}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte

$$\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)\Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)\Delta V$$

și

$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)\Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)\Delta V.$$

Înlocuind aceste expresii în (VI.65), obținem

$$W_{m.n} = \frac{1}{2}\Delta T \Delta S - (\Delta p \Delta V). \tag{VI.66}$$

și revenind la formula (VI.62) avem

$$w \sim e^{\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}} \tag{VI.67}$$

Formula (VI.67) are un caracter general și cu ajutorul ei se pot obține fluctuațiile diferiților parametri termodinamici. Astfel, să alegem cupluri de parametri termodinamici care să permită stabilirea unor concluzii interesante. Este evident că la alegerea cuplurilor avem în vedere și unele informații empirice și nu procedăm întîmplător. Fie la început variabile independente V și T. Avem în acest caz

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \tag{VI.68}$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Indicii la derivatele parțiale indică variabilele ce se mențin constante, iar C_V este capacitatea calorică la volum constant. Înlocuind, avem

$$w \sim e^{-\left\{\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}}. \tag{VI.69}$$

Se observă că probabilitatea conține la exponent numai termeni cu $(\Delta T)^2$ și $(\Delta V)^2$ lipsind termenul mixt $\Delta T \Delta V$. De aici tragem concluzia că

$$\overline{\Delta T\, \Delta V} = 0 \tag{VI.70}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci că fluctuațiile temperaturii și volumului sînt independente. Apoi, comparînd cu ce avem mai sus, rezultă

$$\overline{(\Delta T^2)} = \frac{kT^2}{C_V} \tag{VI.71}$$

și

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T . \tag{VI.72}$$

Luînd drept variabile independente S și p avem

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p$$

unde C_p este capacitatea calorică la presiune constantă. Observînd însă că variația entalpiei subsistemului este

$$dH = T\,dS + V dp$$

avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

deci

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S$$

și înlocuind, avem

$$w \sim e^{\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right\}} \tag{VI.73}$$

Se observă din nou că fluctuațiile entropiei și presiunii sînt statistic independente și prin urmare

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0. \tag{VI.74}$$

Fluctuațiile pătratice medii ale entropiei și presiunii vor fi

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p \tag{VI.75}$$

și

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S . \tag{VI.76}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să observăm că dacă am fi luat alte perechi de parametri termodinamici cum ar fi p și V sau p și T nu ar fi dispărut de la exponent termenii micști și fluctuațiile mărimilor respective nu ar fi fost statistic independente.

Observînd cu atenție fluctuațiile pătratice medii ale mărimilor extensive S și V din formulele (VI.72) și (VI.75) vom vedea că ele sînt proporționale cu dimensiunile subsistemului, deci fluctuațiile acestor mărimi sînt proporționale cu rădăcina pătrată a dimensiunilor sistemului și fluctuațiile relative sînt proporționale cu inversul rădăcinii pătrate a volumului subsistemului Regăsim astfel, în acest cadru general, concluzii deja stabilite în diferite cazuri particulare în capitolul întîi al cărții. Pentru parametrii intensivi p și T fluctuațiile medii sînt invers proporționale cu rădăcina pătrată a volumului. Ca încheiere să calculăm fluctuația numărului de particule ce se află într-un anumit volum al sistemului. Am văzut, în capitolul I că această mărime poate fi calculată cu ajutorul distribuției macrocanonice. În cele ce urmează o vom calcula pornind de la (VI.72). Împărțind cei doi termeni ai egalității prin N^2 se găsește că fluctuația volumului ce-i revine unei particule este

$$\overline{\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2} = -\frac{kT}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{VI.77}$$

Aceeași expresie este valabilă fie pentru volum constant și număr variabil de particule, fie număr constant de particule și volum variabil. Vom putea deci scrie pentru un volum V dat

$$\Delta\frac{V}{N} = V\,\Delta\frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\,\Delta N.$$

Înlocuind în (VI.77) obținem

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{VI.78}$$

Observînd că $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ a fost considerat pentru N constant, se poate scrie

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = N\left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

Deoarece numărul de particule este o funcție liniară omogenă de volum avem

$$N\left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{N}{V}\right)_{T,N} = N\left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{N}{V}\right)_{T,V} = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V} =$$

$$= \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY

Aici μ este potențialul chimic. Înlocuind în (VI.78) reobținem rezultatul cunoscut

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} . \tag{VI.79}$$

În cazul particular al gazului perfect clasic $V = \frac{NkT}{p}$ și obținem

$$\overline{(\Delta N^2)} = \bar{N} \tag{VI.80}$$

sau pentru fluctuația relativă a numărului de particule

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \tag{VI.80}$$

rezultat cunoscut deja din capitolele anterioare. Să observăm că cunoașterea abaterii pătratice medii a numărului de particule dintr-un volum de la valoarea de echilibru ne permite să scriem formula densității de probabilitate a fluctuațiilor numărului de particule. Vom avea

$$w(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{N}}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}} . \tag{VI.81}$$

Această formulă este valabilă pentru fluctuații mici în jurul stării de echilibru. Este demn de relevat faptul că expresia (VI.80) a abaterii pătratice medii a numărului de particule ale unui gaz Boltzmann dintr-un anumit volum de la valoarea de echilibru este adevărată pentru orice valori ale lui N. Aceasta se poate arăta fie printr-un raționament direct, fie folosind distribuția macrocanonică. Vom folosi raționamentul direct, extrem de instructiv.

Fie un volum V_0 ce conține N_0 particule și un subvolum $V \ll V_0$ al acestuia conținînd N particule, unde $N \ll N_0$. Din rațiuni de omogenitate a gazului, probabilitatea ca o particulă să se afle în volumul V va fi proporțională cu $\frac{V}{V_0}$, iar probabilitatea ca N particule să se afle simultan în volumul V va fi proporțională cu $\left(\frac{V}{V_0} \right)^N$. Probabilitatea ca $N_0 - N$ particule să se afle în volumul $V_0 - V$ va fi proporțională cu $\left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^{N_0 - N}$. Probabilitatea ca oricare din cele N_0 particule să se afle într-un număr de N particule în volumul V va fi

$$w(N) = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0 - N} . \tag{VI.82}$$

Dar $N_0! \approx (N_0 - N)! N_0^N$ și $\left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0 - N} \approx \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0}$.

Vom avea, prin urmare

$$w(N) \approx \frac{N}{N!}\left(\frac{N_0 V}{N}\right)^N \left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Dar $\frac{N_0 V}{V_0}$ este tocmai densitatea numerică de particule în volumul V și, astfel, avem

$$w(N) = \frac{\overline{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\overline{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Pentru N_0 foarte mare putem utiliza formula asimptotică

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$$

și avem

$$w(N) = \frac{\overline{N}^N e^{-\overline{N}}}{N!}. \tag{VI.83}$$

Aceasta este cunoscuta formulă a lui Poisson. Cu ajutorul ei putem regăsi expresia (VI.80) a abaterii pătratice medii a densității. Într-adevăr

$$\overline{N^2} = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w(N) = e^{-\overline{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\overline{N}^N N}{(N-1)!} =$$

$$= e^{-\overline{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\overline{N}^N}{(N-2)!} + e^{-\overline{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\overline{N}^N}{(N-1)!} = \overline{N}^2 e^{-\overline{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\overline{N}^{N-2}}{(N-2)!} +$$

$$+ e^{-\overline{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\overline{N}^N}{(N-1)!} = \overline{N}^2 + \overline{N}.$$

Observînd că

$$\overline{\Delta N^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 \tag{VI.84}$$

obținem din (VI.84) concluzia anticipată

$$\overline{\Delta(N)^2} = \overline{N}. \tag{VI.85}$$

VI.5. CORELAȚIA FLUCTUAȚIILOR ÎN TIMP PENTRU UN PARAMETRU

O problemă deosebit de interesantă, cu implicații teoretice și practice speciale este aceea a corelației temporale a fluctuațiilor. Pentru simplitate, ne vom referi la început la corelația temporară a fluctuațiilor unui parametru

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și apoi vom trece la cazul mai multor parametri. Fie x parametrul considerat și fie $\overline{x} = 0$ valoarea medie a parametrului. (Utilizarea unei valori medii diferite de zero complică doar neesențial notațiile). Să notăm prin $x(t)$ dependența de timp a valorilor parametrului x. Este evident că dacă la momentul t parametrul x are valoarea $x(t)$ la momentul ulterior $t + \tau$ valoarea parametrului nu este independentă de valoarea luată în momentul t. Altfel spus, există o corelație „temporală" între valorile parametrului în momente diferite. Aceasta se poate caracteriza prin valoarea medie în timp a produsului $x(t)x(t+\tau)$. Evident că această mărime nu va depinde decît de τ și vom avea, prin definiție

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)\, x(t+\tau)}. \tag{VI.86}$$

Corelația temporală astfel definită este o funcție „cuminte" de parametrul τ, care are o transformată Fourier. Pentru a-i afla semnificația să scriem transformatele Fourier pentru parametrul $x(t)$. Avem

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{i\omega t} d\omega \tag{VI.87}$$

și

$$x_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt. \tag{VI.88}$$

În general x_ω este o mărime complexă.

Înlocuind (VI.87) în (VI.86) vom obține

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \overline{x_\omega x_{\omega'}} \cdot e^{-i[(\omega+\omega')t + \omega'\tau]} d\omega d\omega'. \tag{VI.89}$$

Deoarece integrala nu trebuie să depindă de t, acest lucru implică

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} \sim \delta(\omega + \omega')$$

unde $\delta(\omega + \omega')$ este funcționala lui Dirac.

Să definim mărimea $(x^2)_\omega$ astfel încît să avem

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega'). \tag{VI.90}$$

Vom avea astfel

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega\tau} d\omega. \tag{VI.91}$$

Să observăm că dacă luăm $\tau = 0$ integrala devine

$$\varphi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega d\omega = \overline{x^2} \tag{VI.92}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și de aici se poate trage concluzia că $(x^2)_\omega$ definit mai sus este o mărime reală care reprezintă densitatea spectrală a fluctuației pătratice medii a parametrului x considerat. Scriind inversa Fourier a formulei (VI.91) avem

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau)e^{i\omega\tau}\,d\tau. \qquad \text{(VI.93)}$$

Stabilirea expresiei pentru funcția de corelație $\varphi(\tau)$ sau pentru densitatea spectrală a fluctuației pătratice $(x^2)_\omega$ comportă unele dificultăți ce nu pot fi înlăturate decît prin restrîngerea considerabilă a tipurilor de fluctuații la așa numitele "fluctuații termodinamice". Pentru a vedea ce condiții trebuie să îndeplinească un parametru pentru a putea aplica teoria de mai jos vom da cîteva exemple. Să presupunem că într-un vas închis mare, cu pereți metalici se află în echilibru un gaz și că printr-un mijloc oarecare ridicăm brusc temperatura vasului de la T_1 la T_2 și îl menținem la această temperatură. Din considerente elementare știm că presiunea gazului va crește și ea de la $p_1(V,\ T_1)$ la $p_2\ (V,\ T_2)$. În timpul procesului, însă, datorită puternicilor curenți de convecție în diferitele zone ale vasului presiunile vor diferi între ele astfel încît nu vom putea vorbi despre o anumită presiune în vas în decursul procesului și mai ales la începutul acestuia. Dacă însă printr-un procedeu oarecare putem împiedica apariția convecției, putem vorbi în fiecare clipă de o presiune a gazului din vas chiar dacă aceasta este oarte diferită de presiunea de echilibru $p_2\ (V, T_2)$. Vedem deci că atunci cînd realizarea echilibrului are loc prin procese difuzive, în fiecare moment putem defini parametri intensivi chiar și atunci cînd sistemul este foarte departe de starea de echilibru. Astfel, vom defini acea categorie de parametri termodinamici x pentru care timpul de relaxare necesar stabilirii lor este mult mai mic decît timpul de relaxare necesar realizării stării de echilibru al sistemului. Vom mai considera, în acest paragraf, că parametrul x caracterizează complet sistemul, adică orice mărime legată de sistem poate fi exprimată în funcție de x.

Fie deci $x(t)$ valoarea parametrului x într-un moment t, atunci cînd aceasta este mult mai mare decît fluctuațiile în jurul valorii de echilibru $\bar{x} = 0$. Este evident că în acest caz, odată cu creșterea timpului parametrul x tinde să scadă spre valoarea de echilibru $\bar{x} = 0$. (Este important să acentuăm că $x(t)$ este mare în comparație cu fluctuațiile parametrului x în jurul echilibrului deoarece altfel noi nu putem afirma că x crește sau descrește cu timpul). Vom putea deci spune că $\frac{dx}{dt}$ este o mărime negativă ce depinde de x. Deci în general

$$\frac{dx}{dt} = -f(x) \qquad \text{(VI.94)}$$

unde $f(x)$ trebuie să fie tot timpul pozitivă. Presupunînd că x nu este foarte mare, din seria de puteri corespunzătoare funcției $f(x)$ vom putea reține doar primul termen, cel liniar în x, și vom avea

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \qquad \text{(VI.95)}$$

unde λ este o constantă pozitivă. Să definim mărimea $\xi_x(\tau)$ ca valoarea medie a parametrului x în momentul $(t + \tau)$ dacă în momentul t valoarea parametrului era x. Vom presupune că timpul τ este astfel ales încît $\xi_x(\tau)$ să fie mult mai mare decît fluctuațiile parametrului x în jurul echilibrului. Deci și $\xi_x(\tau)$ satisface o ecuație de tipul (VI.95)

$$\frac{d\xi_x(\tau)}{d\tau} = -\lambda\xi_x(\tau). \tag{VI.96}$$

Integrînd cu condiția inițială $\xi_x(0) = x$, avem

$$\xi_x(\tau) = xe^{-\lambda\tau}. \tag{VI.97}$$

Funcția de corelație va deveni

$$\varphi(\tau) = \overline{x\xi_x(\tau)} = \overline{x^2}e^{-\lambda\tau}. \tag{VI.98}$$

Observînd însă că funcția de corelație este simetrică

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = x(t-\tau)x(t) = \varphi(-\tau)$$

rezultă că formula (VI.97) va trebui transcrisă pentru a admite atît valori pozitive cît și negative ale parametrului x sub forma

$$\varphi(\tau) = \overline{x^2}\, e^{-\lambda|\tau|}. \tag{VI.99}$$

Reîntorcîndu-ne acum la formula (VI.93) avem

$$x_\omega^2 = \frac{\lambda}{\pi(\omega^2 + \lambda^2)}\,\overline{x^2}. \tag{VI.100}$$

Acest rezultat deosebit de important este valabil pentru parametri x clasici. Este evident că putem reface un raționament similar și pentru o mărime cuantică. În acest caz $\hat{x}(t)$ și $\hat{x}_\omega$ sînt operatori și avem

$$\hat{x}_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \hat{x}(t)e^{-i\omega t}dt \tag{VI.101}$$

și deoarece, în general $\hat{x}(t)$ și $\hat{x}(t+\tau)$ nu comută vom defini

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{2}\overline{[\hat{x}(t)\hat{x}(t+\tau) + \hat{x}(t+\tau)\hat{x}(t)]} \tag{VI.102}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

media fiind luată în sensul mecanicii cuantice. Mărimea $(x^2)_\omega$ se definește ca

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega) = (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega') \tag{VI.103}$$

și aflarea expresiei $(x^2)_\omega$ se realizează ținînd cont de caracterul cuantic al mărimii $\hat{x}_\omega$.

VI.6. CORELAȚIA FLUCTUAȚIILOR ÎN TIMP PENTRU MAI MULȚI PARAMETRI

Vom defini analog cu paragraful precedent funcții de corelații simetrice pentru un sistem de parametri termodinamici $x_1, x_2, \ldots, x_n$, care sînt diferiți de valorile lor de echilibru, prin

$$\varphi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{VI.104}$$

Simetria

$$\varphi_{ik}(\tau) = \varphi_{ki}(-\tau) \tag{VI.105}$$

se argumentează ca în paragraful anterior. Vom avea în acest caz

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{VI.106}$$

în sensul definiției (VI.90) generalizate

$$\overline{x_{i\omega} x_{i\omega'}} = (x_i x_k)_\omega \delta(\omega + \omega'). \tag{VI.107}$$

Să redefinim niște parametri X_i cu ajutorul entropiei sistemului S (vezi și (VI.38))

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}. \tag{VI.108}$$

Parametrii X_i pot fi exprimați ca funcții de x_k, ei avînd la echilibru ($x_k = 0$) valoarea zero, deoarece entropia este maximă la echilibru în raport cu variația tuturor parametrilor de care depinde sistemul. Atunci cînd nu sîntem foarte departe de starea de echilibru, pe baza unor argumente similare cu cele din paragraful precedent, vom putea scrie

$$X_i = \gamma_{ik} x_k \tag{VI.109}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și avînd în vedere faptul că γ_{ik} sînt derivate de ordinul doi ale entropiei, avem

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{VI.110}$$

Să considerăm valoarea medie

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \gamma_{kl}\varphi_{li} \tag{VI.111}$$

unde din nou am folosit convenția indicelui mut, adică în membrul drept se consideră că se însumează după indicele l. Considerăm că parametrii x_k suferă toți fluctuații termodinamice; analog cu (VI.98) vom avea, notînd cu x_i valorile parametrilor $x_i(t)$

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \overline{x_i\Xi_k(\tau)}. \tag{VI.112}$$

Derivînd cei doi membri din egalitatea de mai sus în raport cu τ și exprimînd derivatele $\frac{d\Xi}{d\tau}$ tot ca funcții de ξ_i vom avea, similar cu (VI.96)

$$\frac{d\Xi_k}{d\tau} = -\zeta_{kl}\xi_l. \tag{VI.113}$$

Din (VI.111), (VI.112) și (VI.113) obținem sistemul de ecuații diferențiale

$$\gamma_{kl}\frac{d\varphi_{li}}{d\tau} = -\zeta_{kl}\varphi_{li}. \tag{VI.114}$$

Pentru a calcula mărimile care ne interesează, adică $(x_ix_k)_\omega$, va trebui să obținem transformata Fourier a funcțiilor φ_{ik}. În acest scop, să înmulțim cei doi membri ai ecuațiilor (VI.114) prin $e^{i\omega\tau}$ și să integrăm de la 0 la ∞ în raport cu parametrul τ, observînd că $\varphi_{ik}(\infty) = 0$. Avem

$$-\gamma_{kl}\varphi_{li}(0) - i\omega\gamma_{kl}\int_0^\infty \varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau = -\zeta_{kl}\int_0^\infty \varphi_{kl}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau.$$

Folosind acum (VI.44) avem

$$\varphi_{li}(0) = \overline{x_ix_l} = \gamma_{il}^{-1}$$

și astfel

$$(\zeta_{kl} - i\omega\gamma_{kl})\int_0^\infty \varphi_{li}(\tau)e^{i\omega\tau}\,d\tau = \delta_{ki}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde se obține

$$\int_0^\infty \varphi_{ii} e^{i\omega\tau} d\tau = (\zeta - i\omega\gamma)^{-1}_{ii} \tag{VI.115}$$

unde $(\zeta - i\omega\gamma)^{-1}_{ii}$ sînt elementele de matrice ale matricei inverse matricei $(\zeta - i\omega\gamma)_{ii}$. Ținînd cont de (VI.105) și înlocuind τ prin $-\tau$ și ω prin $-\omega$ se obține

$$\int_0^\infty \varphi_{ii}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = (\zeta + i\omega\gamma)^{-1}_{ii} \tag{VI.115'}$$

și însumînd (VI.115) și (VI.115'), obținem

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ii}(\tau) e^{i\omega\tau}\, d\tau = 2\pi(x_i x_l)_\omega = (\zeta - i\omega\gamma)^{-1}_{ii} + (\zeta + i\omega\beta)^{-1}_{ii} \tag{VI.116}$$

adică tocmai mărimea căutată. Observînd că γ_{ii} este întotdeauna o matrice simetrică și că în absența cîmpului magnetic și ζ_{ii} este o matrice simetrică, rezultă că și $(x_i x_l)_\omega$ este un element al unei matrice simetrice.

VI.7. APLICAȚII LA PARAMETRII TERMODINAMICI

În paragraful de față nu aducem, practic, nici un element nou în raport cu cele spuse în capitolele și paragrafele anterioare. Rolul său este acela de a prezenta într-un cadru unitar rezultate care vor fi utile în cele ce urmează.

În cazul distribuției canonice, fluctuația energiei se calculează foarte ușor. Considerînd, pentru simplitatea calculelor, distribuția Boltzmann, avem

$$\overline{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{I}{Z} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \tag{VI.117}$$

Derivînd ambele părți ale egalității în raport cu temperatura obținem

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{N,V} Z + \frac{\overline{E}}{kT^2} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i^2 e^{-E_i/kT} \tag{VI.118}$$

și de aici

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{N,V}. \tag{VI.119}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Notînd, pentru sisteme termodinamice cu un număr N suficient de mare de particule, $\bar{E} = U$ (energia internă), avem

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{\overline{(E)^2}} = \frac{kT^2C_V}{U^2} \tag{VI.120}$$

unde C_V este capacitatea calorică la volum constant și N constant. Deoarece $C_V \sim N$ și $U \sim N$ avem

$$\frac{\overline{(E-U)^2}}{U^2} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{VI.121}$$

sau

$$\sqrt{\frac{\overline{(E-U)^2}}{U^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{VI.121'}$$

Reobținem faptul cunoscut că pentru sisteme cu număr mare de particule fluctuațiile relative de energie sînt neglijabile și, deci, că distribuția canonică este echivalentă cu distribuția microcanonică.

Calculul fluctuațiilor de presiune ne dă imediat

$$\bar{p} = \frac{\sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} = \frac{1}{Z}\sum_i \left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right) e^{-E_i/kT}. \tag{VI.122}$$

Derivînd în raport cu V se obține

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{N,T} Z + \frac{\bar{p}}{kT}\sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) e^{-E_i/kT} =$$

$$= \sum_i \left(-\frac{\partial^2 E_i}{\partial V^2}\right) e^{-E_i/kT} + \frac{1}{kT}\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)^2 e^{-E_i/kT} \tag{VI.123}$$

sau

$$\overline{p^2} - (\bar{p})^2 = kT\left[\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{N,T} + \frac{\overline{\partial^2 E}}{\partial V^2}\right]. \tag{VI.124}$$

Ținînd cont de faptul că $\frac{\overline{\partial E}}{\partial V} = -\bar{p}$, avem

$$\overline{p^2} - (\bar{p})^2 = kT\left[\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{N,T} - \frac{\overline{\partial p}}{\partial V}\right].$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În sfîrșit, fluctuația pătratică relativă a presiunii este

$$\frac{\overline{(p-\bar{p})^2}}{(\bar{p})^2} = \frac{kT}{(\bar{p})^2}\left[\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{N,T} - \frac{\overline{\partial p}}{\partial V}\right].$$

Observînd că $\bar{p} = P$, unde P este presiunea macroscopică, avem

$$\frac{\overline{(p-P)^2}}{P^2} = \frac{kT}{P^2}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} - \frac{\overline{\partial p}}{\partial V}\right]. \tag{VI.125}$$

Primul termen din membrul drept este de ordinul de mărime $-\frac{1}{N}$. Cel de-al doilea se calculează în funcție de energia de interacție dintre particulele sistemului. El este, în valoare absolută, mult mai mare decît primul, dar, pentru toate tipurile de interacție cu care s-au efectuat calcule efective, este tot foarte mic, astfel încît putem trage concluzia că fluctuația pătratică relativă a presiunii este foarte mică.

În cazul distribuției macrocanonice avem similar

$$\bar{p} = \frac{\sum\limits_{i,N}\left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)e^{(N\mu - E_i)/kT}}{\sum\limits_{i,N} e^{(N\mu - E_i)/kT}} = \frac{1}{\Xi}\sum_{i,N}\left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)e^{(N\mu - E_i)/kT}. \tag{VI.126}$$

Derivînd în raport cu V obținem

$$\overline{p^2} - (\bar{p})^2 = kT\left[\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{\mu,T} - \frac{\overline{\partial p}}{\partial V}\right].$$

Ținînd cont de observațiile de mai sus, putem scrie

$$\frac{\overline{(p-P)^2}}{P^2} = -\frac{kT}{P^2}\frac{\overline{\partial p}}{\partial V}. \tag{VI.127}$$

Pentru fluctuațiile numărului de particule, obținem din

$$\bar{N} = \frac{\sum\limits_{i,N} N e^{(N\mu - E_i)/kT}}{\Xi}$$

prin derivare în raport cu μ

$$\overline{N^2} - (\bar{N})^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} \tag{VI.128}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și de aici

$$\frac{\overline{(N-\bar{N})^2}}{(\bar{N})^2} = \frac{kT}{\bar{N}^2}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T}. \tag{VI.129}$$

Referindu-ne la densitatea de particule $\rho = \frac{N}{V}$, avem

$$\frac{\overline{(N-\bar{N})}}{(\bar{N})^2} = \frac{\overline{(\rho-\bar{\rho})^2}}{(\bar{\rho})^2}. \tag{VI.130}$$

Observînd acum că putem scrie la T constant

$$d\mu = \nu dp$$

unde $\nu = \frac{1}{\rho}$, avem

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_T = \nu\left(\frac{\partial p}{\partial \nu}\right)_T. \tag{VI.131}$$

De aici

$$-\frac{N^2}{V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T}$$

și, notînd compresibilitatea sistemului prin $\varkappa$, avem

$$\frac{\overline{(\rho-\bar{\rho})^2}}{(\bar{\rho})^2} = -\frac{kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = \frac{kT\varkappa}{V}. \tag{VII.132}$$

Să definim acum funcția $J = U - \mu N$, care joacă în cazul ansamblului macrocanonic același rol ca și entalpia. Valoarea medie a acestei mărimi este

$$\bar{J} = \frac{\sum_{i,N} (E_i - \mu N)\, e^{(N\mu - E_i)/kT}}{\Xi}. \tag{VI.133}$$

Fluctuația pătratică medie este

$$\overline{J^2} - (\bar{J})^2 = kT^2\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right)_{\mu,V}$$

iar fluctuația pătratică medie relativă devine

$$\frac{\overline{(J-\bar{J})^2}}{(\bar{J})^2} = \frac{kT^2}{J^2} C_{\mu,V} \tag{VI.134}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $C_{\mu,V}$ este capacitatea termică la potențial chimic și volum constant.

Calculînd acum fluctuația medie a energiei obținem

$$\frac{\overline{E^2}-(\overline{E})^2}{kT^2}=\left(\frac{\partial \overline{J}}{\partial T}\right)_{\mu,V}+2\mu\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T}\right)_{\mu,V}+\frac{\mu^2}{T}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{VI.135}$$

Avînd în vedere expresiile echivalente

$$\left(\frac{\partial \overline{J}}{\partial T}\right)_{\mu,V}=C_{\mu,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mu,V}-\mu\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} \tag{VI.136}$$

$$\left(\frac{\partial \overline{J}}{\partial T}\right)_{\mu,V}=C_{\mu,V}=C_V+\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)\left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}-\mu\right] \tag{VI.137}$$

și că

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}=\mu+T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}=\mu+T\,\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}} \tag{VI.138}$$

obținem

$$\frac{\overline{E^2}-(\overline{E})^2}{kT^2}=C_V+\frac{\left[\mu\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}+T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}\right]^2}{T\left(\frac{\partial W}{\partial \mu}\right)_{V,T}}. \tag{VI.139}$$

Utilizînd legile termodinamicii, avem în sfîrșit

$$\frac{\overline{E^2}-(\overline{E})^2}{kT^2}=C_V-\frac{\left[\left(p+\frac{E}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}+T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,p}\right]^2}{T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.

SISTEME CLASICE CU INTERACȚII SLABE

VII.1. ECUAȚII DE STARE APROXIMATIVE ALE SISTEMELOR SLAB NEIDEALE

Fie clasice, fie cuantice, *sistemele ideale*, formate din particule independente[1]) una de alta, sînt descrise de funcții sau operatori Hamilton aditivi în termenii „uniparticulă" adică de forma

$$H^0 = \sum_j H_j^0 \qquad \text{(VII.1)}$$

unde H_j^0 este definit cu ajutorul variabilelor „particulei" j. „Particula" poate fi și compusă astfel că H_j^0 se definește atît cu ajutorul unor variabile ale stării de ansamblu a ei cît și cu ajutorul unor variabile interne. Descompunerea (VII.1) se referă deci la particulele considerate ca elemente ale sistemului statistic.

Sistemele cu hamiltonienii de forma (VII.1) sînt extrem de variate, particulele acestor sisteme putînd fi molecule, electroni, fotoni, oscilatori armonici, fononi, excitoni etc. În cazul moleculelor monoatomice o particulă are trei grade de libertate și H_j^0 este energia cinetică a mișcării de translație a centrului de masă, iar în cazul moleculelor poliatomice apar în plus gradele de libertate (ale mișcărilor) de rotație și vibrație și, în general, energiile corespunzătoare trebuie considerate în H_j^0. În clasa sistemelor ideale pot fi definite diferite modele[2]) în funcție de alegerea termenilor H_j^0. Cele mai multe din aceste modele pot fi rezolvate exact în fizica statistică, folosind metode

---

[1]) În cazul sistemelor de particule identice, în fizica cuantică independența particulelor trebuie înțeleasă în legătură cu postulatul referitor la proprietățile de simetrie ale stării multiparticulă în raport cu permutarea particulelor.

[2]) Deoarece hamiltonianul conține toată informația referitoare la evoluția microscopică a sistemului dintr-o stare dată, este natural să definim diferitele modele cu ajutorul funcției sau operatorului Hamilton.

relativ simple, din cauza structurii aditive a hamiltonianului (VII.1) și a factorizării corespunzătoare a sumei de stare canonice.

Studiul sistemelor ideale este justificat nu numai de posibilitatea rezolvării exacte a unor modele cu metodele fizicii statistice, ci și de faptul că proprietățile termodinamice ale sistemelor ideale sînt limite ale unor proprietăți ale sistemelor reale, limite relevate în anumite condiții fizice impuse celor din urmă.

Din păcate, această corespondență se referă numai la proprietățile termodinamice ale stărilor de echilibru. Așa cum se va vedea la studiul proprietăților cinematice, de neechilibru și în general ale funcțiilor de distribuție reduse, absența interacției dintre particulele j ale sistemului statistic și ale acestora cu alte sisteme împiedică apariția unor proprietăți proprii cinetice generale, a unui mecanism prin care să se asigure evoluția sistemului spre starea de echilibru termodinamic : un sistem ideal descris de hamiltonianul (VII. 1), care pleacă dintr-o stare arbitrară, nu-și poate atinge starea de echilibru. Acesta e un rezultat direct al formei (VII.1) a hamiltonianului pentru care dinamica sistemului de particule se reduce la dinamica particulelor separate. (În cazul sistemelor cuantice de particule identice apare o situație diferită de cea din cazul sistemelor clasice, „statistica" fiind implicată de la început de postulatele fizicii cuantice ; v. prima notă de subsol.).

Sistemele reale sînt sisteme neideale. Particulele acestor sisteme interacționează între ele (și cu alte sisteme) și, în consecință, în hamiltonian apar termenii (energiile potențiale) de interacție, care depind de variabilele mai multor particule fără a putea fi reprezentați ca o sumă de termeni în care să se separe variabilele individuale. Hamiltonianul capătă forma

$$H = H^0 + H' \tag{VII.2}$$

unde H nu mai are o formă aditivă în raport cu particulele individuale ale sistemului deoarece descrie cuplajul acestora. Forma lui H' depinde de natura particulelor. Deseori (nu întotdeauna) H' este o sumă de termeni, fiecare depinzînd de două particule

$$H' = \sum_{(i<j)} V_{ij}. \tag{VII.3}$$

Suma se extinde la toate cele $\frac{1}{2}N(N-1)$ perechi de particule (i,j) distincte și această formă reflectă independența interacției dintre două particule i și j de prezența celorlalte.

Dacă se exclud interacțiile magnetice, atunci pentru numeroase sisteme clasice V_{ij} reprezintă energia potențială de interacție a particulelor i și j, dependentă doar de distanța dintre particule

$$V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv V_{ij}(r_{ij}) \qquad (r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \tag{VII.4}$$

Dacă particulele sînt identice, V_{ij} sînt aceleași funcții de r_{ij}. Diferite cazuri mai particulare vor fi discutate mai tîrziu. În ipoteza că H' depinde doar de pozițiile particulelor, iar H° numai de impulsurile lor, funcția de partiție ca-

nonică Z a sistemului celor N particule clasice identice închise într-o incintă[1]) de volum V și aflate în echilibru termic cu termostatul cu temperatura T, se factorizează. Într-adevăr

$$Z_N = h^{-3N}(N!)^{-1}\int d^N\vec{p}\cdot d^N\vec{r}\, e^{-\beta H} =$$

$$= h^{-3N}(N!)^{-1}\int d^N\vec{p}\, e^{-\beta H^0}\int d^N\vec{r}\, e^{-\beta H'} \equiv Z_0 Q_N \qquad \text{(VII.5)}$$

unde

$$Z_0 \equiv h^{-3N}(N!)^{-1}V^N\int d^N\vec{p}\, e^{-\beta H^0} \qquad \text{(VII.6)}$$

și

$$Q_N \equiv Q(T, V, N) = V^{-N}\int_V d^N\vec{r}\, e^{-\beta H'} \left(\beta \equiv \frac{1}{kT}\right). \qquad \text{(VII.7)}$$

Factorul $Q(T, V, N)$ se numește integrala din spațiul configurațiilor sau, simplu, integrala de configurație. Remarcînd că Z_0 este funcția de partiție canonică a sistemului ideal descris de hamiltonianul H^0, rezultă următoarea descompunere a energiei libere F a sistemului

$$F(T, V, N) \equiv -kT\ln Z = -kT\ln Z_0 - kT\ln Q_N \equiv F_{id} + F_c(T, V, N). \qquad \text{(VII.8)}$$

$F_c(T, V, N)$ descrie contribuția la energia liberă a integralei de configurație, adică a interacției dintre particule, în raport cu energia liberă a sistemului ideal. Astfel, mărimea care urmează a fi analizată în cadrul fizicii statistice a stărilor de echilibru ale sistemelor neideale descrise de hamiltonianul

$$H = H_0(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N) + H'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n) \qquad \text{(VII.9)}$$

este integrala de configurație (7).

În cazul sistemelor cu particule cuplate slab (pe care le vom numi *sisteme cu cuplaj slab*) ne putem bizui pe anumite metode de aproximație. Prin definiție, sistemele cu cuplaj slab sînt acelea pentru care contribuția hamiltonianului H' la mărimile (proprietățile) termodinamice este mică în comparație cu contribuția lui H^0. Cum contribuția lui H^0 determină proprietățile sistemelor ideale, sistemele cu cuplaj slab se mai numesc și *sisteme slab neideale*. O astfel de definire a sistemelor slab neideale implică, riguros vorbind, nu numai limitări impuse direct energiilor de interacție, ci și limitări impuse condițiilor fizice macroscopice în care evoluează sistemul, unor parametri caracteristici acestuia. O asemenea concepție pare bizară dacă ne gîndim că hamiltonianul sistemului conține toată informația referitoare la

[1]) Integrala în raport cu fiecare r se extinde pe domeniul volumului ocupat de particule.

evoluția microscopică a sistemului. Vom vedea, însă, că metodele aproximative perturbative pot fi dezvoltate și atunci cînd sistemul este în condițiile în care unii parametrii reprezentativi, caracteristici, au valori foarte mici. Un astfel de parametru (adimensional) este de exemplu produsul dintre densitatea moleculară n și cubul unei distanțe spațiale moleculare caracteristice r_0

$$\gamma \equiv n \cdot r_0^3. \tag{VII.10}$$

r_0 poate reprezenta raza de acțiune a forțelor intermoleculare sau, pur și simplu, diametrul moleculei, adică distanța minimă de apropiere a centrelor moleculelor, distanța la care începe panta mare a barierei de potențial care descrie respingerea aproape dură a moleculelor.

Observînd că distanța medie dintre molecule este proporțională cu rădăcina cubică a volumului specific ($l \sim v^{1/3} = (V/N)^{1/3} = n^{-1/3}$) se deduce simplu

$$\gamma^{1/3} = r^0 n^{1/3} \sim r_0 l^{-1} \tag{VII.11}$$

adică rădăcina cubică a lui γ are ordinul de mărime al raportului dintre diametrul molecular (sau raza de acțiune a forțelor intermoleculare) și distanța medie dintre molecule. Condiția $\gamma \ll 1$ este definitorie pentru gazele nedense, sisteme reale cu proprietăți destul de bine descrise de modelul gazului ideal, astfel că, în acest caz, la analiza sistemului neideal se poate pleca de la dezvoltarea mărimilor termodinamice în serie de puteri ale parametrului γ și implicit ale lui n.

În acest capitol vom analiza integrala de configurație a unui gaz nedens format din molecule identice pentru care H' este suma energiilor potențiale de interacție de tipul $V_{ij}(r_{ij})$, deci

$$H = H^0 + H' = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{(i<j)} \sum V_{ij}(r_{ij}). \tag{VII.12}$$

În perspectiva unui studiu mai atent al integralei de configurație (VII.7) vom căuta acum numai primele aproximații, în ipoteza că forțele interparticulă se comportă practic ca forțe cu rază finită și mică de acțiune, fiind absolut neglijabile la distanțe mai mari decît o anumită distanță caracteristică r_0, de ordinul cîtorva Å. Urmînd metoda dezvoltată prima dată de Mayer se introduc funcțiile care îi poartă numele, $f_{ij}(r_{ij})$, prin relația

$$\exp[-\beta V_{ij}(r_{ij})] \equiv 1 + f_{ij}(r_{ij}) \tag{VII.13}$$

și atunci integrandul de configurație se rescrie ca

$$\exp[-\beta \sum_{(i<j)} \sum V_{ij}(r_{ij})] \equiv \prod_{i<j} [1 + f_{ij}(r_{ij})]. \tag{VII.14}$$

În graficul de mai jos sînt descrise variațiile lui V_{ij} și f_{ij} în funcție de distanța r_{ij} dintre moleculele i și j în cazul unei energii potențiale de interacție $V_{ij}(r_{ij})$ de forma (fig. VII.1)

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^n} - \frac{B}{r_{ij}^m} \quad (m < n\,;\, A, B > 0) \qquad \text{(VII.15)}$$

corespunzătoare unei superpoziții de forțe centrale de atracție (dominante la distanțe mai mari, dar neglijabile la distanțe foarte mari) și respingere (dominante la distanțe mici și puternic crescătoare odată cu micșorarea distanței).

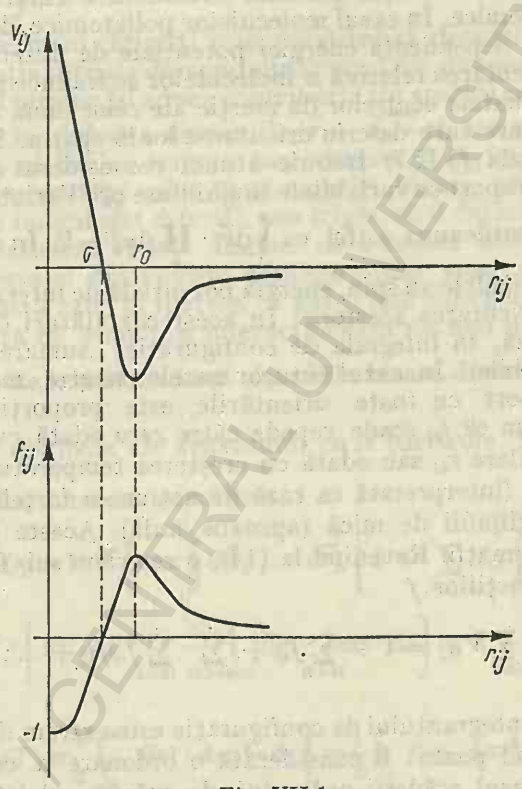


Fig. VII.1

Din definiția (15) este evident că f_{ij} scade către zero odată cu creșterea distanței intermoleculare r_{ij} sau odată cu creșterea temperaturii și că scade repede către -1 cînd $r_{ij} \to 0$.

Una din formulele semiempirice de tip (15) cele mai utilizate pentru descrierea interacției moleculelor neutre este cea a potențialului Lennard-Jones pentru care $m = 6$ (corespunzător caracterului forțelor Van der Waals

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

justificat în mecanica cuantică de legea de dispersie a lui London), iar $n = 12$ (alegere comodă pentru calcule și în același timp o bună aproximație).

Potențialul Lennard-Jones, dependent de cei doi parametrii A și B, mai poate fi scris și sub forma

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad \text{(VII.16)}$$

unde parametrii ε și τ au dimensiunile energiei respectiv a lungimii (se deduce ușor că $V(\sigma)=0$ și că $V_{min} = V(2^{1/6}\sigma) = -\varepsilon$).

Riguros vorbind, interacția centrală considerată anterior se referă la moleculele monoatomice. În cazul moleculelor poliatomice, dacă rotația lor se poate trata clasic, dependența energiei potențiale de interacție (dipolară, de exemplu) de orientarea relativă a moleculelor se traduce prin dependența ei, pe lîngă coordonatele centrelor de inerție ale celor două molecule, de coordonatele unghiulare care descriu orientarea lor în spațiu. Spațiul configurațiilor din integrala (VII.7) trebuie atunci reconsiderat și introdusă în plus integrarea în raport cu variabilele unghiulare $\varphi_a^{(i)}$. Variabilele unghiulare pot fi ,,normate'' totdeauna astfel ca $\int d\vec{r}_i \cdot \prod_a d\varphi_a^{(i)} = V$. În cazul sistemelor cuantice, dacă particulele au spin, energia potențială de interacție va depinde în general și de orientarea acestora. În acest caz alături de integrarea pe volum se efectuează, în integrala de configurație, ,,sumarea'' pe spini (pe orientările lor posibile). În cazul tuturor gazelor neutre, media energiei de interacție, în raport cu toate orientările, este proporțională cu r^{-6})[1].

Să reținem acum că f_{ij} scade repede către zero odată cu creșterea distanței intermoleculare r_{ij} sau odată cu creșterea temperaturii, la distanțe mai mari decît r_0 (interpretată ca rază de acțiune a forțelor intermoleculare) devenind neglijabil de mică (aproape nulă). Aceste proprietăți vor sugera unele aproximații. Revenind la (14), o rescriem sub forma unei serii de produse ale funcțiilor f

$$\exp\left[-\beta \sum_{(i<j)} \sum V_{ij}\right] = 1 + \sum_{(i<j)} f_{ij} + \sum_{(i<j)} \sum_{(k<l)} f_{ij} f_{kl} + \ldots \qquad \text{(VII.17)}$$

Exprimarea (17) a integrantului de configurație este extrem de utilă în cazul gazelor nedense cînd poate fi considerată o ordonare a contribuțiilor la integrala (7) în sensul scăderii ordinului de mărime al lor. Într-adevăr, factorul f_{ij} limitează una din integralele $\iint d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ pe un domeniu cu volumul de ordinul r_0^3 și rezultatul apare cu factorul $\frac{r_0^3}{V}$ în plus față de integralele

[1]) Vezi, de exemplu, **Mecanica cuantică** de *L. D. Landau* și *E. M. Lifșit*, §89.

care nu conțin f_{ij}

$$\int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^N$$

$$\int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N f_{ij} = \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{i-1} d\vec{r}_{i+1} \dots d\vec{r}_{j-1} \times$$

$$\times d\vec{r}_{j+1} \dots d\vec{r}_N \iint f_{ij} d\vec{r}_i d\vec{r}_j = \tag{VII.18}$$

$$= V^{N-2} \iint f(r_{ij}) \cdot d\vec{r}_{ij} \cdot d\vec{r}_i = V^{N-1} \int f(r_{ij}) d\vec{r}_{ij} =$$

$$= V^{N-1} \cdot 4\pi \int f(r_{ij}) \cdot r_{ij}^2 dr_{ij} \sim V^{N-1} r_0^3 = \frac{r_0^3}{V} \cdot V^N.$$

În diferiții termeni obținuți prin substituirea dezvoltării (VII.17) în Q_N își aduc contribuția diferite domenii din spațiul $3N$ dimensional al configurațiilor : la primul termen își aduce contribuția tot spațiul configurațiilor accesibil sistemului ; la al doilea domeniile $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \sim r_0^3$, aici producîndu-se ciocnirile binare ; la al treilea termen care conține $f_{ij} f_{kl}$ își aduce contribuția domeniului corespunzător celor două ciocniri binare simultane (i cu j și k cu l), cînd toți indicii sînt diferiți, sau triple, cînd doi indici sînt egali, etc.

Al doilea coeficient virial. Înainte de a indica metodele generale de evaluare a integralei din spațiul configurațiilor vom aprecia rezultatele obținute pe această cale, în ipoteza că gazul este suficient de nedens pentru a putea considera că simultan interacționează nu mai mult de două molecule, ceea ce revine la a lua numai ciocnirile binare dintre cele $\frac{1}{2} N(N-1) \approx$

$\approx \frac{1}{2} N^2$ perechi distincte ale sistemului cu N particule. Luînd din (VII.17) numai primii doi termeni se obține

$$Q_N \approx V^{-N} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \left[1 + \sum_{(i<j)} f_{ij} \right] =$$

$$= V^{-N} \left[V^N + V^N \frac{1}{V} \frac{N^2}{2} \int_V f(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \right] \approx 1 + \frac{N^2}{V} b_2(T) \tag{VII.19}$$

unde

$$b_2(T) \equiv \frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \left(\approx \frac{1}{2} \int_V f(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \right) \tag{VII.20}$$

ultima evaluare fiind permisă în ipoteza că $f(r)$ tinde repede către zero cînd r crește peste valoarea r_0 [1]).

[1]) Riguros vorbind, integrala din (VII.19) depinde și de temperatura gazului și de volumul său (prin integrarea pe acest volum). Aproximația (VII.20) este justificată dacă se poate demonstra existența limitei termodinamice ($V \to \infty$; $N \to \infty$; $n = \frac{V}{N} = \text{const.}$) pentru ultima integrală din (VII.20). Acest lucru va fi arătat mai tîrziu.

Convergența primei integrale (20) este asigurată dacă $V(r) \sim r^{-n}$ cu $n > 3$. Coeficientul $-b_2(T)$ se numește *al doilea coeficient virial*[1]). Substituind (VII.19) în (VII.5) și (VII.8) se obține

$$Z \approx Z_0 \left[1 + \frac{N^2}{V} b_2(T) \right] \tag{VII.21}$$

$$F \approx F_{id} - kT \ln \left[1 + \frac{N^2}{V} b_2(T) \right]. \tag{VII.22}$$

În condițiile în care $\frac{N^2}{V} b_2(T)$ este foarte mic (sistemul e slab neideal) și ne interesează ecuația de stare a gazului în aproximația pînă la ordinul al doilea (inclusiv) în $\frac{1}{V}$ se pot folosi următoarele aproximații

$$\ln \left[1 + \frac{N^2}{V} b_2(T) \right] \approx \frac{N^2}{V} b_2(T) \tag{VII.23}$$

$$F \approx F_{id} - kT \frac{N^2}{V} b_2(T) \tag{VII.24}$$

$$p \equiv - \frac{\partial F}{\partial V} \approx p_{id} - \frac{kTN^2}{V^2} b_2(T) = \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{N b_2(T)}{V} \right]. \tag{VII.24'}$$

Pentru evaluarea coeficientului virial este necesară cunoașterea formei potențialului $V(r)$.

În cazul modelului cu molecule sferice dure cu atracție slabă, descris prin potențialul

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m & (m > 3;\ V_0 > 0 \text{ pentru } r_0 \leqslant r < \infty \\ \infty & \text{pentru } 0 \leqslant r < r_0 \end{cases} \tag{VII.25}$$

se obține

$$b_2(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = \frac{1}{2} \int_0^{r_0} [e^{-\beta V(r)} - 1] 4\pi r^2 \cdot dr +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{r_0}^\infty \left[e^{\beta V_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^m} - 1 \right] 4\pi r^2 \cdot dr = -\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3 +$$

[1]) Această denumire va fi justificată mai tîrziu. Se observă din definiție că $b_2(T)$ are dimensiunea unui volum, $f(r)$ fiind adimensională.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$+\frac{1}{2}\cdot 4\pi\int_{r_0}^{\infty}\sum_{s=1}^{\infty}\frac{1}{s!}(\beta V_0)^s r_0^{ms}\cdot r^{2-ms}\mathrm{d}r=$$

$$=\frac{2}{3}\pi r_0^3\left[-1+3\sum_{s=1}^{\infty}(\beta V_0)^s\,\frac{1}{s!(ms-3)}\right]. \qquad \text{(VII.26)}$$

Reținînd în (VII.26) doar termenul cu $s=1$ $\left(\text{se presupune că } \beta V_0=\frac{V_0}{kT}\ll 1\right)$ rezultă

$$b_2(T)\approx\frac{a}{kT}-b \qquad \text{(VII.27)}$$

unde

$$b=\frac{2}{3}\pi r^3=4v_0,\quad a=\frac{12}{m-3}V_0v_0 \qquad \text{(VII.28)}$$

cu $v_0\equiv\frac{4}{3}\pi\left(\frac{r_0}{2}\right)^3$ volumul molecular. Substituim (27) și (28) în (24') și ținem cont de aproximațiile permise pe baza celor făcute pînă acum; rezultă

$$p\approx\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{N}{V}\frac{a}{kT}+b\frac{N}{V}\right]=-\frac{a}{v^2}+\frac{kT}{v}\left[1+\frac{b}{v}\right]\approx$$

$$\approx-\frac{a}{v^2}+\frac{kT}{v}\cdot\frac{1}{1-\frac{b}{v}}=-\frac{a}{v^2}+\frac{kT}{V-b} \qquad \text{(VII.29)}$$

sau

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=kT \qquad \text{(VII.30)}$$

unde $v\equiv\frac{V}{N}$ este volumul care revine în medie unei molecule. Remarcăm acum că $\gamma\equiv nr_0^3=\frac{r_0^3}{v}\ll 1$ este o condiție echivalentă cu condiția $b\ll v$ care ne-a permis ultima aproximație în (VII.29). Formulele (VII.28) permit determinarea valorilor parametrilor a și b.

Metoda lui Brout. O metodă foarte interesantă de deducere aproximativă a ecuației lui van der Waals a fost dată de Brout. Într-un anumit sens, deducerea care va fi prezentată în continuare, este mai didactică, ea evidențiind separarea contribuțiilor de la potențialul repulsiv (considerat de tipul (VII.52) pentru moleculele sfere rigide) și de la potențialul negativ atractiv de o formă arbitrară — pînă la existența unui minim și a unei ramuri care tinde spre zero mai repede decît r^{-3}. Ea evidențiază, de asemenea, caracterul

perturbativ al deducerii ecuației introducînd net ipoteza că valoarea absolută maximă a potențialului este mult mai mică decît kT(T — temperatura de echilibru a gazului), sistemul putînd fi chiar un fluid dens. Vom scrie energia potențială de interacție V_{ij} ca suma dintre energia de interacție a sferelor rigide V_{ij}^{SR} și energia potențială a forțelor de atracție V_{ij}^{a}

$$V_{ij} = V_{ij}^{SR} + V_{ij}^{a}. \tag{VII.31}$$

Integrala de configurație (VII.7) va fi rescrisă astfel

$$Q_N = V^{-N}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}} e^{-\beta H'^{a}} = Q^{SR}\cdot (Q^{SR})^{-1}\cdot V^{-N}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{a}}\cdot {}^{-\beta H^{SR}} \equiv$$

$$\equiv Q^{SR}\cdot \langle e^{-\beta H'^{a}}\rangle_{SR} \tag{VII.32}$$

unde

$$H'^{SR} = \sum_{(i<j)} V_{ij}^{SR} \tag{VII.33}$$

$$H'^{a} = \sum_{(i<j)} V_{ij}^{a} \tag{VII.34}$$

iar Q^{SR} notează integrala de configurație (VII.7) în cazul în care $H' = H'^{SR}$ și paranteza $\langle\rangle_{SR}$ indică media[1]) realizată cu ponderea $e^{-\beta H^{SR}}$ a cantității din interiorul ei

$$\langle\cdots\rangle_{SR} \equiv \left[\int e^{-\beta H^{SR}}\mathrm{d}^N\vec{r}\right]^{-1}\int \mathrm{d}^N r\, e^{-\beta H^{SR}}\cdots \tag{VII.35}$$

În consecință,

$$\ln Q = \ln Q^{SR} + \ln\langle e^{-\beta H'^{a}}\rangle_{SR}. \tag{VII.36}$$

Ținînd cont de ipotezele relative la V_{ij}^{a}, al doilea termen poate fi scris, în prima aproximație astfel

$$\begin{aligned}\ln\langle e^{-\beta H'^{a}}\rangle_{SR} &\approx \ln\langle 1-\beta H'^{a}\rangle_{SR} \approx -\beta\langle H'^{a}\rangle_{SR} = \\ &= -\beta\left[\int d^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}}\right]^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}}\sum_{(i<j)} V_{ij}^{a} = \\ &= -\beta\sum_{(i<j)} V\int \mathrm{d}\vec{r}_{ij}\, n_2'^{SR}(r_{ij})\cdot V_{ij}^{a}(r_{ij}) = \\ &= -\frac{1}{2}\beta n N\int \mathrm{d}\vec{r}\, n_2^{SR}(r) V^{a}(r)\end{aligned} \tag{VII.37}$$

unde s-a folosit următoarea definiție a funcției de distribuție reduse biparticulă în spațiul configurațiilor, $n_2'^{SR}(r_{ij})$, pentru sistemul de sfere rigide

$$n_2'(r_{ij}) \equiv N(N-1)\cdot\left[\int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}}\right]^{-1}\int\cdots \mathrm{d}\vec{r}_{i-1}\mathrm{d}\vec{r}_{i+1}\cdots \mathrm{d}\vec{r}_{j-1}\mathrm{d}\vec{r}_{j+1}\cdots e^{-\beta H'^{SR}} \equiv$$

$$\equiv n^2\cdot n_2(r_{ij}) \tag{VII.38}$$

[1]) Întrucît în unele cazuri intervin expresii mai complicate, în continuare se va folosi și această simbolizare a mediei statistice (în loc de cea cu bară deasupra).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel că

$$\left[\int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}}\right]^{-1} \sum_{(i<j)} \int \mathrm{d}^N\vec{r}\, e^{-\beta H'^{SR}} V_{ij}(r_{ij}) = \tag{VII.39}$$

$$= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i<j} \int \mathrm{d}\vec{r}_i \mathrm{d}\vec{r}_j n_2'^{SR}(r_{ij}) V_{ij}^a(r_{ij}) = \frac{1}{2}\frac{N(N-1)}{N(N-1)} \times$$

$$\times V \int \mathrm{d}\vec{r}_{ij} n_2'^{SR}(r_{ij}) V_{ij}^a(r_{ij}) = \frac{1}{2} n^2 V \int \mathrm{d}\vec{r}_{ij} n_2^{SR}(r_{ij}) V_{ij}^a(r_{ij}) =$$

$$= \frac{1}{2} nN \int \mathrm{d}\vec{r}\, n_2^{SR}(r) V^a(r).$$

Ținînd cont că energia liberă (funcția lui Helmholtz) este

$$F = -kT \ln Z_N = -kT \ln Z_{id} - kT \ln Q = F_{id} + F_c \tag{VII.40}$$

cu (VII.36) și (VII.37) rezultă succesiv

$$F = F_{id} - kT \ln Q^{SR} + \frac{1}{2} nN \int \mathrm{d}\vec{r} \cdot V^a(r) n_2^{SR}(r) =$$

$$= F^{SR} + \frac{1}{2} n^2 V \int \mathrm{d}\vec{r} \cdot V^a(r) n_2^{SR}(r) \tag{VII.41}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = p^{SR} + \frac{1}{2} n^2 \int \mathrm{d}\vec{r} \cdot V^a(r) n_2^{SR}(r) +$$

$$+ \frac{1}{2} n^3 \int \mathrm{d}\vec{r} \cdot V^a(r) \frac{\partial}{\partial n} n_2^{SR}(r). \tag{VII.42}$$

(VII.42) este mai generală decît ecuația van der Waals, ultima fiind obținută simplu cu noua aproximație

$$\frac{\partial}{\partial n} n_2^{SR}(r) = 0 \tag{VII.43}$$

justificată prin ultima factorizare (VII.38) a funcției de distribuție biparticulă din spațiul configurațiilor, $n_2'(r)$.

Cu această ipoteză rezultă

$$p = p^{SR}(n) - an^2 = p^{SR} - \frac{a}{v^2} \tag{VII.44}$$

unde

$$a \equiv -\frac{1}{2} \int \mathrm{d}\vec{r} \cdot V^a(r) \cdot n_2^{SR}(r) \tag{VII.45}$$

este o constantă pozitivă, $V^a(r)$, fiind, pe tot domeniul de integrare, nepozitiv. În cadrul ipotezelor făcute, pentru $p^{SR}(n)$ se poate folosi aproximația

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

[v. (VII.24') și (VII.24)]

$$p^{SR} \approx p_{id} + \frac{kTN^2}{V^2} b = \frac{NkT}{V}\left[1 + \frac{Nb}{V}\right] = \frac{kT}{V}\left[1 + \frac{b}{V}\right] \approx$$

$$\approx \frac{kT}{V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{kT}{V - b} \quad (b > 0). \tag{VII.46}$$

Substituind (VII.46) în (VII.44) obținem ecuația Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = kT.$$

Alte modele. Dacă energia potențială de interacție biparticulă are forma

$$V(r_{ij}) = \frac{\lambda}{r_{ij}^m} \quad (\lambda > 0\,;\ m > 3) \tag{VII.47}$$

ceea ce corespunde unei forțe repulsive care scade repede cînd distanța crește, atunci al doilea coeficient virial are expresia

$$-\, b_2(T) = (\beta\lambda)^{3/m} \frac{2\pi}{3} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right) \tag{VII.48}$$

unde Γ este funcția gama a lui Euler. Într-adevăr [1])

$$b_2(T) \equiv \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \beta \frac{dV}{dr} \cdot e^{-\beta V(r) r^3} \cdot dr =$$

$$= -\frac{2\pi}{3} \beta\lambda m \int_0^\infty r^{2-m} e^{-\beta\lambda r^{-m}} dr = -(\beta\lambda)^{3/m} \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty x^{-3/m} e^{-x} dx =$$

$$= -(\beta\lambda)^{3/m} \frac{2\pi}{3} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right) \quad (x \equiv \beta\lambda r^{-m}) \tag{VII.49}$$

și încă o dată se remarcă necesitatea condiției $m > 3$.

[1]) Prima egalitate rezultă din definiția (VII.20) a lui $b_2(T)$ în ipotezele că $V(r) \to \infty$ cînd $r \to 0$ și $V(r) \to 0$ cînd $r \to \infty$. Prin integrarea prin părți a lui (20) se deduce ușor

$$b_2(T) = \frac{1}{2} f(r) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \Big|_0^\infty - \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{d}{dr} \cdot r^3 \cdot dr =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \beta \frac{dV(r)}{dr} e^{-\beta V(r) r^3} \cdot dr.$$

Amintim că $f(r) \equiv e^{-\beta V(r)} - 1$.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul energiei potențiale Lennard-Jones (VII.16) rezultă deci al doilea coeficient virial

$$-b_2(T) = \frac{2\pi}{3}\sigma^3\left[(4\beta\varepsilon)^{1/4}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - (4\beta\varepsilon)^{1/2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]; \qquad \text{(VII.50)}$$

Se remarcă că în cazul tuturor gazelor cu interacție moleculară de tip Lennard-Jones, descrisă de energia (VII.16), raportul dintre al doilea coeficient varial și cubul distanței moleculare σ (amintim că σ era distanța pentru care potențialul se anula, la stînga ei ridicîndu-se bariera de potențial a forțelor de respingere) este o funcție universală cu argumentul $\beta\varepsilon$. Evident, aceeași concluzie se obține dacă în locul parametrului σ se folosea parametrul r_0 pentru care potențialul era minim și, în general, orice distanță proporțională cu σ. Se poate deci scrie

$$\frac{b_2(T)}{\sigma^3} = \frac{2\pi}{3}\cdot I(\beta\varepsilon). \qquad \text{(VII.51)}$$

Relația (51) este un exemplu de lege a stărilor corespondente [1]). Al doilea coeficient virial pentru interacțiile (VII.25) și (VII.16) nu are un semn constant, așa cum are coeficientul pentru interacția (VII.47). Temperatura la care al doilea coeficient își schimbă semnul, anulîndu-se, se numește *temperatură Boyle*. În cazul potențialului Lennard-Jones, temperatura Boyle T are valoarea 3,44 (ε/k). La temperaturi joase, în $-b_2(T)$ domină contribuția negativă a potențialului atractiv, iar la temperaturi mari domină contribuția pozitivă a potențialului repulsiv, la temperaturi foarte mari energiile cinetice ale moleculelor fiind atît de hotărîtoare încît moleculele se comportă practic ca niște sfere rigide. Este ușor de arătat că, în cazul sferelor rigide, cu interacția descrisă de energia potențială

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r < d_0 \\ 0 & r > d_0 \end{cases} \qquad \text{(VII.52)}$$

funcția lui Mayer capătă forma simplă

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} -1 & r < d_0 \\ 0 & r > d_0 \end{cases} \qquad \text{(VII.53)}$$

și al doilea coeficient virial reprezintă patru volume moleculare; într-adevăr

$$-b_2 = -\frac{1}{2}\int_0^{d_0} 4\pi r^2 \cdot f(r)\cdot \mathrm{d}r = \frac{1}{2}\int_0^{d_0} 4\pi r^2\cdot \mathrm{d}r = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\pi d_0^3\right). \qquad \text{(VII.54)}$$

Contribuția la presiune este în acest caz pozitivă [v. (VII.24')]: astfel, interacțiile repulsive măresc presiunea gazului în comparație cu cea a gazului ideal. Totuși, coeficientul virial $-b_2$ al modelului cu moleculele sfere rigide

[1]) *E. A. Guggenheim*, Journ. Chem. Phys., **13**, 253 (195).

nu depinde de temperatură și acest lucru este adevărat, așa cum va deveni clar mai tîrziu, în orice ordin virial. Ecuația de stare a gazului cu sfere rigide este deci

$$\frac{p}{nkT} = 1 + B(n) \tag{VII.55}$$

funcția B fiind independentă de temperatură.

Calcule exacte ale celui de-al doilea coeficient virial au fost făcute pe diferite alte modele. În cazul modelului molecular de tip „haltere" [1]), în care se consideră că moleculele sînt formate din doi atomi sfere dure de rază finită r_0, cu centrele fixate la distanța l, interacția depinde de orientarea moleculelor, astfel că b_2 se obține prin integrarea lui $f(r)$ în raport cu distanțele relative dintre centrele de inerție și în raport cu unghiurile dintre cele două axe moleculare. Evident, pentru toate configurațiile în care cele două haltere se ating, $f = -1 (V_{ij} \to \infty)$, iar pentru celelalte $f = 0$ $(V_{ij} = 0)$. Notînd cu v_2 volumul halterei, dependența raportului $-b_2/4v_2$ de raportul l/r_0 este descrisă de o funcție crescătoare.

Pentru $l \to 0$, $-b_2$ capătă valoarea celui de-al doilea coeficient virial din modelul moleculelor sfere rigide, iar pentru valori ale lui l mari $-b_2$ capătă valori foarte apropiate de dublul acestuia.

În cazul moleculelor dure conexe [2]) s-a determinat valoarea

$$-b_2 = v_0\left(1 + \frac{\rho \cdot s}{v_0}\right) \tag{VII.56}$$

unde v_0 este volumul moleculei, s aria suprafeței ei, iar ρ raza medie de curbură a suprafeței, definită prin relația

$$\rho \equiv \frac{1}{4\pi}\int \frac{R_1 + R_2}{2}\, d\Omega \tag{VII.57}$$

cu R_1 și R_2 razele principale de curbură în punctul de pe direcția unghiului solid $d\Omega$. Pentru ușurarea comparației cu moleculele sferice este utilă reprezentarea

$$-b_2 = 4v_0 g \tag{VII.58}$$

unde g este un coeficient adimensional

$$g \quad \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\rho s}{v_0}\right). \tag{VII.59}$$

Pentru moleculele sferice, $g = 1$, iar pentru cele nesferice, în general, $g > 1$.

Formula (VII.56) este aplicabilă și pentru molecule mărginite de suprafețe locale netede care se intersectează sub unghiuri nenule, dacă se definește în mod corespunzător raza de curbură. De exemplu, în cazul unui

[1]) *A. Isihara*, Journ. Chem. Phys., **19**, 397 (1951).
[2]) *A. Isihara, T. Hayashida.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 40, 46 (1951).

tetraedru regulat cu lungimea muchiilor egală cu unitatea

$$\rho = \frac{3}{2\pi} \operatorname{arctg} \sqrt{2},\ s = \sqrt{3},\ v_0 = \frac{\sqrt{2}}{12},\ g = 1{,}926. \qquad \text{(VII.60)}$$

În cazul unui cub respectiv octaedru se obține

$$\rho = \frac{3}{4};\ \frac{3}{\pi};\ s = 6;2\sqrt{3};\ v_0 = 1;\ \frac{\sqrt{2}}{3};\ g = 1{,}375;1{,}330. \qquad \text{(VII.61)}$$

Expresia exactă a coeficientului virial pentru moleculele dure de forma unor elipsoizi de rotație se obține cu coeficientul

$$g = \frac{1}{4}\left[1 + \frac{3}{4}\left(1 + \frac{1}{(1-\varepsilon^2)^{1/2}} \frac{\arcsin}{\varepsilon}\right)\left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)\right. \qquad \text{(VII.62)}$$

unde ε este excentricitatea elipsei.

Pentru folosirea diferitelor modele în studiul proprietăților termodinamice ale gazelor este necesar să se cunoască parametrii care apar în expresia energiei potențiale. Această problemă este legată direct de cea a verificării experimentale a rezultatelor teoretice, în particular a ecuației de stare

$$V = \frac{NkT}{p} - Nb_2(T) = \frac{NkT}{p} + B(T) \qquad \text{(VII.63)}$$

$$(B(T) \equiv -Nb_2(T)) \qquad \text{(VII.64)}$$

obținută din (VII.19) prin substituirea volumului din paranteză cu $\frac{NkT}{p} = V_{id} \approx V$. În acest fel, pentru un model acceptat, se pot obține informații experimentale despre parametrii care definesc energia potențială prin determinarea experimentală a lui $B(T)$ în condițiile în care sînt justificate aproximațiile făcute.

Determinarea experimentală a lui $B(T)$ se face fie prin măsurarea presiunii gazelor fie pe baza efectului izoentalpic Joule-Thomson.

Este cunoscută din termodinamică expresia variației temperaturii gazului în acest proces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}. \qquad \text{(VII.65)}$$

Folosind ecuația (VII.63) pentru evaluarea membrului drept, se obține

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p} \frac{\mathrm{d}(B/T)}{\mathrm{d}T} \left(= \frac{N}{2C_p} \int [e^{-\beta V(r)}(1 - \beta V(r)) - 1]\, \mathrm{d}r\right) \qquad \text{(VII.66)}$$

relație ce poate fi folosită pentru determinarea experimentală a lui $B(T)$ și a celui de-al doilea coeficient virial. Observăm că temperatura de inversie în efectul Joule-Thomson este, de fapt, temperatura de inversie (de schimbare a monotoniei) pentru raportul B/T.

În ceea ce privește semnul lui $b_2(T) \equiv \frac{1}{2}\int (e^{-\beta V(r)} - 1)\, d\vec{r}$, în unele condiții limită el se poate determina pe baza proprietăților generale ale energiei potențiale $V(r)$, rezultate din fig. VII.1.

La temperaturi mari, cînd $kT \gg |V_{min}|$ în întreg domeniul $r > \sigma$, unde σ este definit acum prin $V(\sigma) = 0$, avem satisfăcută condiția $|V(r)|/kT \ll 1$ și integrandul din $b_2(T)$ este foarte apropiat de zero, astfel că valoarea integralei este dominată de contribuția domeniului $r < \sigma$ în care $V(r)/kT$ este pozitivă și mare. În acest domeniu integrandul din $b_2(T)$ este negativ și la fel și coeficientul $b_2(T)$ ($B(T) \equiv -b_2(T) \cdot N$ este pozitiv în aceste condiții). La temperaturi mici, cînd $kT \ll |V_{min}|$ domină contribuția de la domeniul $r > \sigma$, în care $V(r)/kT$ este negativ și mare în valoare absolută, astfel că la temperaturi suficient de joase $b_2(T)$ devine pozitiv, iar dependența lui de temperatură este într-o bună aproximație descrisă de exponențiala exp $(|V_{min}|/kT)$. Această proprietate asigură existența temperaturii Boyle pentru care $b_2(T_B) = 0$.

Discuția poate fi reluată pentru deducerea, din (VII.56), a existenței temperaturii de inversie.

Teorema virialului. În încheierea acestui capitol mai precizăm că prima formă (49) a lui $b_2(T)$ apare în așa-zisa *teoremă a virialului*. Dăm o demonstrație a acestei teoreme urmînd o metodă datorată lui Bogoliubov. În suma de stare canonică (VII.5) efectuăm o transformare canonică $(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \to (\vec{r}_i', \vec{p}_i')$, unde

$$\vec{r}_i = \lambda \vec{r}_i', \qquad \vec{p}_i = \vec{p}_i'/\lambda. \tag{VII.67}$$

Elementul de volum din spațiul fazelor nu se schimbă, astfel că putem substitui $d^N\vec{r}'\, d^N\vec{p}'$ cu $d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}$, dar limitele de integrare pe coordonatele spațiale se modifică, ceea ce implică o modificare a volumului, argument în Z_N. Pentru a păstra aceleași domenii de variație pentru $\vec{r}_i$ în integrala

$$Z_N(T, V) = h^{-3N}(N!)^{-1}\int_V d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}\, \exp\left[-\beta H\left(\frac{\vec{p}_i}{\lambda}, \lambda\vec{r}_i\right)\right] \tag{VII.68}$$

vom substitui V cu $\lambda^3 V$ și atunci funcția de partiție anterioară se scrie cu aceleași limite de integrare pentru r_i, dar ea va reprezenta

$$Z_N(T, \lambda^3 V) = h^{-3N}(N!)^{-1}\int d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}\, \exp\left[-\beta H\left(\frac{\vec{p}_i}{\lambda}, \lambda\vec{r}_i\right)\right]. \tag{VII.69}$$

Derivînd ln $Z_N(T, \lambda^3 V)$ în raport cu λ și făcînd $\lambda = 1$ obținem

$$\left.\frac{\partial \ln Z_N(T, \lambda^3 V)}{\partial \lambda}\right|_{\lambda=1} = 3V \frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial V} = -\beta Z_N^{-1}(T, V)\, h^{-3N}(N!)^{-1} \int \left[\sum_i -\vec{p}_i \times\right.$$

$$\left. \times \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} + \sum_i \vec{r}_i \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}\right] \exp\left(-\beta H(\vec{p}_i, \vec{r}_i)\right) = -\beta \left\{ \sum_i - \left\langle \vec{p}_i \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \right\rangle + \right.$$

$$\left. + \left\langle \vec{r}_i \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle \right\}. \qquad \text{(VII.70)}$$

Ținînd cont că

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \qquad \text{(VII.71)}$$

rezultă

$$\sum_i \vec{r}_i \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial V_{ij}(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \qquad \text{(VII.72)}$$

$$\left\langle \vec{p}_i \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \right\rangle = \left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{m} \right\rangle = 3kT \qquad \text{(VII.73)}$$

și din (VII.70) obținem ecuația de stare

$$p \equiv kT \frac{\partial \ln Z_N(T, V)}{\partial V} = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{6V} \sum_{i,j} \left\langle \vec{r}_i \frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} \right\rangle. \qquad \text{(VII.74)}$$

Ultimul termen din (VII.74) se poate exprima prin media virialului. Într-adevăr, rezultă

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i<j} \left\langle \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij} \right\rangle. \qquad \text{(VII.75)}$$

cu

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial \vec{r}}. \qquad \text{(VII.76)}$$

Aceeași relație putea fi obținută plecînd de la observația că dacă în funcția de volum

$$\mathcal{J}(V) = \int_V \cdots \int \mathrm{d}^N \vec{r}\, f(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \qquad \text{(VII.77)}$$

facem transformarea $V \to \lambda^3 V$, atunci noua valoare a integralei poate fi exprimată în două moduri

$$\mathcal{J}(\lambda^3 V) = \int_{\lambda^3 V} \cdots \int_{\lambda^3 V} \mathrm{d}^N \vec{r}\, f(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \int_V \cdots \int_V \mathrm{d}^N (\lambda \vec{r})\, f(\lambda \vec{r}_1, \ldots, \lambda \vec{r}_N). \qquad \text{(VII.78)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum

$$\frac{\partial \mathcal{J}(V)}{\partial V} = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial \mathcal{J}(\lambda^3 V)}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} \tag{VII.79}$$

și ln Z depinde de V, presiunea va fi exprimată ca

$$p = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = kTZ^{-1}\frac{1}{3V}\frac{\partial \ln Z(\lambda^3 V)}{\partial \lambda}\bigg|_{\lambda=1}. \tag{VII.80}$$

Ultima derivată o efectuăm folosind ultima exprimare (VII.69) a lui $Z(T, \lambda^3 V)$

$$Z(T, \lambda^3 V) = \lambda^{3N} h^{-3N}(N!)^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{p}\int \mathrm{d}^N\vec{q}\,\exp\left[-\beta H(\vec{p}_i, \lambda\vec{r}_i)\right] \tag{VII.81}$$

astfel că rezultă

$$\frac{\partial Z(T, \lambda^3 V)}{\partial \lambda} = \frac{3N}{\lambda}Z(T, \lambda^3 V) + \lambda^{2N} h^{-3N}(N!)^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{p}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\times$$

$$\times\left(-\beta\frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}\bigg|_{\vec{r}_{ij}}\cdot\vec{r}_{ij}\right)\exp[-\beta H(\vec{p}_i, \lambda\vec{r}_i)]. \tag{VII.82}$$

Ducînd această relație în (VII.80) rezultă (VII.74).

Dacă $V_{ij}(\vec{r}_{ij}) = V_{ij}(r_{ij})$ putem aproxima ultima medie din (VII.70) astfel

$$\left\langle\frac{1}{2}\sum_{i,j}\vec{r}_{ij}\frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}\right\rangle = \left\langle\frac{1}{2}\sum_{i,j} r_{ij}\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right\rangle = \sum_{i<j}\left\langle r_{ij}\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right\rangle \approx$$

$$\approx \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty r^3\frac{\partial V(r)}{\partial r}\cdot\exp\left[-\beta V(r)\right]\mathrm{d}r \tag{VII.83}$$

pe baza următoarelor aproximații: probabilitatea ca două molecule să se afle la distanța cuprinsă între r și $r + \mathrm{d}r$ este probabilitatea din cazul unei distribuții uniforme $\left(\text{volumul stratului sferic/volumul total} = \frac{4\pi r^2 \mathrm{d}r}{V}\right)$ înmulțită cu factorul Boltzmann $\exp\left[-\beta V(r)\right]$. Deci media lui $r\cdot\frac{\partial V(r)}{\partial r}$ este $\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty r^3\frac{\partial V}{\partial r}\exp\left[-\beta V(r)\right]\mathrm{d}r$. Ținem cont apoi că numărul perechilor distincte este $\frac{1}{2}N(N-1) \approx \frac{1}{2}N^2$.

VII.2. DEZVOLTĂRI GRUPALE. METODA ANSAMBLULUI CANONIC

Pentru a obține o ecuație de stare mai generală decît cea din paragraful precedent vom analiza integrala din spațiul configurațiilor, în cazul distribuției canonice, în așa zisele integrale grupale.

Vom asocia fiecărui termen din dezvoltarea (VII.17) o diagramă (un graf), asociind fiecărui grup de variabile uniparticulă $\vec{r}_i$ un cerculeț și fiecărui factor f_{ik} un segment care unește cercuțele denumite cu i și k. Dezvoltării (VII.17) îi corespunde mulțimea tuturor diagramelor simple care pot fi construite cu cele N cercuțele. O diagramă se numește simplă dacă oricare două cercuțele nu sînt unite cu mai mult de o linie.

Primului termen (egal cu 1) din dezvoltarea (VII.17) îi corespunde diagrama formată din N cercuțele fără linii; celui de-al doilea termen

$$\left(\sum_{(i<j)} f_{ij} = f_{12} + f_{13} + \cdots + f_{1N} + f_{23} + \cdots + f_{N-1N}\right) \qquad \text{(VII.84)}$$

îi corespund $\frac{1}{2}N(N-1)$ diagrame cu o linie; celui de-al treilea termen $\left(\sum_{(i<j)}\sum_{(k<l)} f_{ij}f_{kl}\right)$ îi corespund diagramele cu două linii etc.

Unele diagrame simple sînt conexe adică toate cercuțele asociate indicilor funcțiilor lui Mayer f_{ij} sînt unite între ele direct sau indirect (prin intermediul altor cercuțele), iar altele neconexe, conținînd grupuri de cercuțele sau cercuțele izolate unele de altele. Deoarece fiecărei integrale care apare după substituția dezvoltării (VII.17) în integrala de configurație Q_N(VII.7) îi corespunde o diagramă simplă și fiecărei diagrame simple construită pe cele N cercuțele îi corespunde o integrală, vom substitui deseori cuvintele integrală și diagramă, vorbind despre dezvoltarea

$$Q_N = V^{-N}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\,\left(1 + \sum_{(i<j)} f_{ij} + \sum_{(i<j)}\sum_{k<l)} f_{ij}f_{kl} + \cdots\right) \qquad \text{(VII.85)}$$

ca despre o sumă de diagrame.

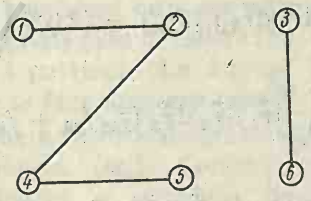


Fig. VII.2.

O diagramă simplă neconexă, formată din k diagrame simple conexe izolate va fi numită k-plu conexă. Evident, unei diagrame simple k-plu conexe îi corespunde o integrală [din dezvoltarea (VII.85)], care poate fi

exprimată ca produsul integralelor de dimensiuni mai mici, corespunzătoare celor k diagrame simple conexe. De exemplu diagramei dublu-conexe simple din fig. VII.2 îi corespunde integrala [1]

$$\int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_4\, d\vec{r}_5 f_{12} f_{24} f_{45} \cdot \int d\vec{r}_3\, d\vec{r}_6 f_{36}. \qquad \text{(VII.86)}$$

Vom numi k-grupă orice diagramă simplă conexă k-particulă și vom defini integrala k-grupală ca produsul dintre factorul $(k!)^{-1} V^{-1}$ și suma integralelor corespunzătoare tuturor k-grupelor distincte construite cu k cerculeţe indiciate prin convenţie de la 1 la k. Două diagrame se consideră distincte dacă diferă prin numerotarea cercurilor unite și neunite direct între ele, prin numărul și dispunerea liniilor de unire. Pentru k particule fixate sînt posibile, în general, mai multe diagrame simple conexe de tip k-grupe, definite prin dispunerea și numărul liniilor de unire a perechilor. De exemplu, pentru $k = 3$ sînt posibile următoarele 3-grupe în număr de patru, trei conținînd două linii de unire iar una trei linii de unire (fig. VII.3).

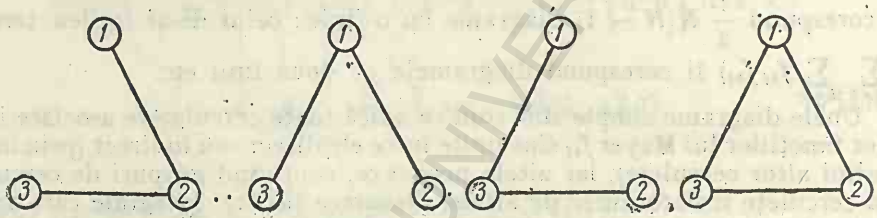


Fig. VII.3.

iar pentru $k = 4$ sînt posibile 38 de 4-grupe din care 16 conţin trei linii de unire iar 22 conţin 4 linii de unire. Generalizînd, rezultă că integralele grupale pot fi exprimate astfel [2]

$$b_1 = V^{-1} \int_V d\vec{r}_1 = 1$$

$$b_2 = (2!)^{-1} V^{-1} \int_V \int_V d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 f_{12}(r_{12}) = (2!)^{-1} \int_V d\vec{r}_{12} f_{12}(r_{12}) \qquad \text{(VII.87)}$$

$$b_3 = (3!)^{-1} V^{-1} \int_V \int_V \int_V d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 (f_{12} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{23} f_{31})$$

$$b_k = (k!)^{-1} V^{-1} \int_V \dots \int_V d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_k \sum \prod_{(i<j)}^{k} f_{ij}$$

[1] Facem abstracţie deocamdată de factorul V^{-N} din (VII.85).

[2] Funcţiile integrand din expresiile (VII.87) (fără coeficienţii din faţa integralelor) se numesc funcţiile „cluster" ale lui Ursell.

ultimul termen conținînd toate diagramele simple conexe de tip k-grupe care pot fi construite cu cele k particule numerotate de la 1 pînă la k. Se observă ușor că integralele grupale sînt mărimi adimensionale și depind de T (prin intermediul funcțiilor lui Mayer f) și de volumul gazului (prin intermediul domeniilor de integrare). Vom presupune că limita termodinamică ($\lim b_l(V, T)$ cînd $V \to \infty$, $N \to \infty$ și $\frac{N}{V} =$ constant, finit) a integralelor grupale există și este finită.

Vom arăta mai tîrziu condițiile, destul de generale, în care această proprietate poate fi acceptată. Momentan justificăm această presupunere prin faptul că toți factorii f_{ij} tind către zero cînd $|\vec{r}_{ij}| > r_0$ (r_0 finit și mic) și că pentru fiecare termen din integrala b_k se poate trece de la variabilele r_i ($i = 1 : k$) la $k - 1$ variabile r_{ij} de care depind factorii f_{ij} astfel că pentru diagramele conexe de tip k-grup, $k - 1$ integrale (triple), se limitează practic la domenii de ordinul lui r_0^3, cel mult o integrală extinzîndu-se practic la întregul volum (vezi de exemplu reevaluarea lui b_2 în (VII.87)).

Pînă acum am avut în vedere integralele (diagramele) fundamentale, elementare (de tip k-grupe), din care sînt formate toate celelalte integrale (diagrame) care apar în integrala (VII. 85) din spațiul configurațiilor. Într-adevăr orice diagramă N-particulă reprezintă produsul unui anumit număr de diagrame fundamental de tip grupă (simple și conexe). Evident, dacă diagramele de tip k-grupă apar de m_k ori (k variabilă cu valori naturale) atunci, deoarece numărul particulelor din diagrama totală este N, trebuie satisfăcută condiția

$$\sum_k m_k \cdot k = N \quad (k, m_k \text{ — numere naturale}). \tag{VII.88}$$

Este important însă să remarcăm că darea mulțimii $\{m_k\}$ de numere m_k ale grupelor de tip k-grupe, astfel ca $\Sigma k m_k = N$, definește nu o diagramă unică N-particulă, ci o clasă de asemenea diagrame deoarece în primul rînd a) există mai multe tipuri (așa cum am văzut, pentru $k \geqslant 3$) de diagrame k-grupe (pentru un k dat) și în al doilea rînd b) există mai multe posibilități de alegere a celor k particule din k-grupă (ținînd cont că numărul total de particule din care se face alegerea este $N \geqslant k$).

Vom nota cu S ($\{m_k\}$) suma tuturor diagramelor (integralelor) aparținînd clasei definite de distribuția $\{m_k\}$. Sumînd cantitățile $S(\{m_k\})$ după toate posibilitățile de alegere a mulțimii $\{m_k\}$ astfel ca să fie satisfăcută (VII.88), se obține, pînă la un factor, integrala Q_N din spațiul configurațiilor.

Ținînd cont de combinațiile care apar și de factorii de normare introduși în integralele grupale (VII.87), urmează să exprimăm $S(\{m_k\})$ cu ajutorul

acestor integrale. Să reprezentăm $S(\{m_k\})$ prin mulțimea de diagrame din fig. VII.4.

Inițial să fixăm numerotarea cercurilor în configurația dată, construită astfel ca să apară m_k diagrame de tip k-grupă. Cu numerotarea fixată pentru o diagramă k-grupă, construim toate diagramele k-grupe distincte posibile, care interveneau în expresia lui b_k, efectuînd, conform definiției lui

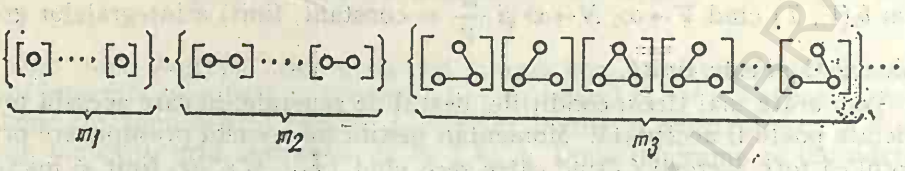


Fig. VII.4.

$S(\{m_k\})$, suma acestora. În acest fel, fiecărei k-grupe i se asociază o sumă de integrale care reproduce (pînă la factorul de normare) integrala b_k. Mai exact, contribuția acestei sume este [1])

$$k!\, Vb_k = \int \sum_{(i<j)} \prod f_{ij}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n ; \tag{VII.89}$$

Numărul inițial al k-grupelor fiind m_k rezultă o contribuție egală cu produsul a m_k factori egali de la k-grupele construite pe cercuri cu numerotarea fixată, adică contribuția

$$(k!\, Vb_k)^{m_k}. \tag{VII.90}$$

Ținînd cont de toți factorii din fig. VII.4, la o numerotare fixată se obține contribuția

$$\prod_{k=1}^{N} (k!\, Vb_k)^{m_k}. \tag{VII.91}$$

Pentru a obține $S(\{m_k\})$ mai rămîne să ridicăm condiția de fixare a numerotării cercurilor (particulelor). Este evident că permutarea numerelor cu care am indiciat cercurile nu afectează valoarea contribuției. Rămîne să evaluăm numărul permutărilor care conduc la diagrame diferite de cele luate în considerație anterior. Produsul dintre acest număr și expresia (VII.91) reprezintă $S(\{m_k\})$.

Permutările în interiorul unei k-grupe sau ale k-grupelor între ele conduc la diagrame considerate în contribuția (VII.91). Cum numărul total al permutărilor celor N numere este $N!$ rezultă că numărul permutărilor care conduc la diagrame diferite este

$$W = N! \Big/ \prod_{k=1}^{N} (k!)^{m_k}\, m_k! \tag{VII.92}$$

[2]) Diagramelor le-am asociat, prin convenție, integrale fără factori suplimentari.

și deci

$$S(\{m_k\}) = W \prod_{k=1}^{N} (k!\, Vb_k)^{m_k} = N! \prod_{k=1}^{N} \frac{(Vb_k)^{m_k}}{m_k!}. \qquad \text{(VII.93)}$$

Rezultă astfel că

$$Q'_N \equiv (N!)^{-1} \cdot V^N Q_N = (N!)^{-1} \int d^N \vec{r}\; e^{-\beta \sum_{(i<j)} v_{ij}} = \sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^{N} \frac{(Vb_k)^{m_k}}{m_k!} \qquad \text{(VII.94)}$$

unde suma parcurge toate soluțiile în numere naturale ale ecuației $\sum_k m_k k = N$.

Am introdus aici o nouă integrală de configurație Q'_N, proporțională cu Q_N, pentru a face mai comode unele exprimări matematice ale acesteia.

Într-adevăr, integrala Q'_N din spațiul configurațiilor se poate reprezenta printr-o integrală din planul complex z de-a lungul unui contur care interiorizează originea $z = 0$

$$Q'_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \sum_{\{m_k\}} \prod_k \frac{(Nvb_k z^k)^{m_k}}{m_k!} \frac{dz}{z^{N+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp\,[NvG_0(z, T; N)}{z^{N+1}} dz \qquad \text{(VII.95)}$$

unde

$$G_S(z, T; N) \equiv \sum_{k=1}^{N} k^s b_k z^k \,^{1)} \qquad \text{(VII.96)}$$

iar v este volumul mediu care revine unei particule, egal cu inversul densității moleculare

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}. \qquad \text{(VII.97)}$$

Prima egalitate se obține folosind relația $\Sigma k m_k = N$ astfel că fiecare termen al sumei de sub integrală conține de fapt factorul $\frac{1}{z}$ și deci $z = 0$ este pol simplu, evaluarea prin teorema reziduriilor fiind imediată.

A doua egalitate se obține remarcînd că termenii care apar în plus (față de prima integrală) după dezvoltarea exponențialei (funcție întreagă) dau contribuție nulă prin integrarea pe conturul considerat (de exemplu, termenii cu puteri ale lui z superioare lui N rămîn după împărțirea cu z^{N+1} fără poli în origine).

Pentru a finaliza calculele, alături de dezvoltarea grupală (VII.94) a integralei de configurație, implicit a funcției de partiție, trebuie să deducem ecuația de stare în dezvoltarea grupală.

---

[1] Deși am exprimat prin scriere numai dependența lui G_S de z, T și N avem în vedere că această funcție depinde și de v prin intermediul coeficienților $b_k = b_k(T, V)$. Dacă nu sîntem în apropierea domeniului de condensare (lichefiere) a gazului dependența lui b_k de v este slabă și se poate lucra în aproximația în care b_k este independent de v.

Forma (VII.95) a lui Q'_N este utilă pentru un calcul aproximativ. Dacă N este destul de mare, ultima integrală din (VII.95) se poate bine evalua folosind metoda punctului de șa (sau a coborîrii celei mai rapide) [1].

Reprezentăm integrandul (din (VII.95) sub forma

$$\frac{1}{z}\exp\{N[vG_0(z, T; N) - \ln z]\} \equiv \varphi(z)\exp[N f(z)]. \qquad \text{(VII.98)}$$

---

[1] Această metodă, prezentată într-un caz particular în cap. II, se aplică pentru obținerea comportării asimptotice (la valori foarte mari ale parametrului real pozitiv λ) a integralelor complexe de tipul

$$F(\lambda) \equiv \oint_C \varphi(z)\, e^{\lambda f(z)}\, dz \qquad (z = x + iy;\ f(z) = u(x, y) + iv(x, y)),$$

Dacă curba C poate fi deformată în curba $\tilde{C}$ care trece prin punctul de șa al suprafeței $u = u(x, y,)$ (din spațiul tridimensional (x, y, u)) în direcția celei mai rapide variații (scăderi) a acestei funcții (care este în același timp și direcția locală. In $f(z) = v(x, y) = \text{const.}$) atunci contribuția dominantă la integrala $F(\lambda)$ se obține prin integrarea pe curba $\tilde{C}$ din vecinătatea punctului de șa, restul contribuției la integrală fiind de tipul $O(\lambda^{-3/2})$ Contribuția dominantă poate fi reprezentată ca o integrală gaussiană cu limite infinite, restul contribuției rămînînd de același tip $O(\lambda^{-3/2})$. În punctul de șa derivata de ordinul I a lui $f(z)$ se anulează.

Într-adevăr, $\left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{z_0} = \left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_{z_0} = 0$, dar (x_0, y_0) nu este punct de extremum al funcției u, aceasta fiind armonică. Din $\nabla u \cdot \nabla v = 0$ se deduce imediat $\frac{\partial v}{\partial l} = 0$ ultima derivată fiind definită pe direcția gradientului lui u în z_0. Anularea derivatelor celor două funcții în z_0 pe o direcție implică $f'(z_0) = 0$. Vom presupune că ordinul minim al derivatei nenule în z_0 este doi. Alegem o curbă care trece prin z_0 și introducem în vecinătatea acestui punct o parametrizare naturală astfel ca lui $s = 0$ să-i corespundă z_0 și astfel ca derivatele în z_0 de-a lungul curbei să satisfacă relațiile

$$\frac{d^2v(0)}{ds^2} = 0, \quad \frac{d^2u(0)}{ds^2} < 0$$

deci, tot de-a lungul curbei, în vecinătatea lui z_0

$$\frac{d^2u(0)}{ds^2} = \frac{d^2f(z(0))}{ds^2} = f''(z_0)\left(\frac{dz(0)}{ds}\right)^2 = f''(z_0)\, e^{2i\varphi} = -|f''(z_0)|$$

unde am definit φ prin

$$z - z_0 = se^{i\varphi} \quad \left(\text{deci } \frac{dz(0)}{ds} = e^{i\varphi}\right).$$

Rezultă următoarea descompunere pentru $f(z)$ în vecinătatea lui z_0, de-a lungul curbei

$$f(z) = f(z_0) + \frac{1}{2}f''(z_0)(z - z_0)^2 + \ldots = f(z_0) + \frac{1}{2}f''(z_0)s^2 e^{2i\varphi} = f(z_0) - \frac{1}{2}|f''(z_0)|s^2 + \ldots$$

și integrala $F(\lambda)$ se exprimă atunci astfel

$$F(\lambda) = \oint_{\tilde{C}} \varphi(z)\cdot e^{\lambda f(z)}\, dz = e^{\lambda f(z_0)}\left\{\varphi(z_0)\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda|f''(z_0)|s^2} e^{i\varphi}\, ds + O(\lambda^{-3/2})\right\}.$$

Pentru completarea acestor considerații a se vedea orice tratat standard despre metodele teoriei funcțiilor de o variabilă complexă.

Punctul de z_0 să satisfacă ecuația

$$f'(z_0) = v\frac{dG_0(z_0)}{dz} - \frac{1}{z_0} = 0 \qquad \text{(VII.99)}$$

sau, echivalent (v. (VII.67))

$$z_0\frac{dG_0(z_0)}{dz} - G_1(z_0, T; N) = \frac{1}{v} = n \qquad \text{(VII.100)}$$

unde n este densitatea moleculară. Derivata de ordinul doi a lui $f(z)$ este

$$f''(z) = v\frac{d^2G_0}{dz^2} + \frac{1}{z^2} = v\frac{d}{dz}\left(\frac{dG_0}{dz}\right) + \frac{1}{z^2} = v\frac{d}{dz}\left[\frac{1}{z}G_1(z)\right] + \frac{1}{z^2} =$$

$$= -vz^{-2}G_1 + vz^{-1}\frac{dG_1}{dz} + \frac{1}{z^2} \qquad \text{(VII.101)}$$

astfel că, ținînd cont de (VII.100) rezultă

$$f''(z_0) = vz_0^{-1}\frac{dG_1(z_0)}{dz} = vz_0^{-2}G_2(z_0, T; N). \qquad \text{(VII.102)}$$

Folosind metoda punctului de z_0 să scriem succesiv[1)]

$$Q'_N = \frac{1}{2\pi i}\oint_C \frac{1}{z}\exp\{N[vG_0(z, T; N) - \ln z]\}\,dz \approx$$

$$\approx \frac{\exp NvG_0(z_0)}{2\pi i z_0^{N+1}}\oint_{\tilde{C}} \exp\left\{\frac{NvG_2(z_0)[z - z_0]^2}{2z_0^2}\right\}dz \approx \frac{\exp[NvG_0(z_0)]}{z_0^N[2\pi NvG_2(z_0)]^{1/2}}. \qquad \text{(VII.103)}$$

Cu această evaluare a lui Q'_N și din relațiile (VII.6,7 și 94))

$$Z_N = Z_0 Q_N = Z_0 N!\, V^{-N}\cdot Q'_N = (2\pi mkTh^{-2})^{3N/2}\cdot Q'_N \qquad \text{(VII.104)}$$

$$F = -kT\ln Z_N \qquad \text{(VII.105)}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT\frac{\partial(\ln Z_n)}{\partial V} = kT\frac{\partial(\ln Q'_N)}{\partial V} = \frac{kT}{N}\frac{\partial(\ln Q_N)}{\partial V} \qquad \text{(VII.106)}$$

după neglijarea contribuției celui de-al doilea factor din numitorul lui Q'_N din (VII.103), ceea ce înseamnă neglijarea contribuțiilor de ordinul $\frac{1}{N}$ în

1) Sîntem în cazul z_0 — real; $f''(z_0)$ — real; $\varphi = \frac{\pi}{2}$; $f''(z_0) > 0$ (v. nota de subsol anterioară).

ecuația de stare (VII.106), (v. (VII.103)), obținem următoarea ecuație de stare (v. și (VII.100) pentru stabilirea egalității a doua)

$$p = kT\frac{\partial}{\partial v}(vG_0 - \ln z_0) = kTG_0 + kTv\frac{\partial G_0}{\partial v} - \frac{kT}{z_0}\frac{\mathrm{d}z_0}{\mathrm{d}v} =$$

$$= kTG_0 + kTv\left[\frac{\partial G_0(z_0)}{\partial z}\frac{\partial z_0}{\partial v} + \sum_l \left(\frac{\mathrm{d}b_l}{\mathrm{d}v}\right) z_0^l\right] - kTv\frac{\partial G_0(z_0)}{\partial z} \times$$

$$\times \frac{\mathrm{d}z_0}{\mathrm{d}v} = kT\sum_{l=1}^{N}\frac{\mathrm{d}(vb_l)}{\mathrm{d}v}\cdot z_0^l. \qquad \text{(VII.107)}$$

Ecuația (VII.107) se numește dezvoltare grupală a ecuației de stare. Așa cum am mai supus, dacă nu sîntem în apropierea sau în domeniul de condensare, dependența coeficienților b_l de v se poate neglija și se obține

$$p \approx kTG_0 = kT\,\Sigma\, b_l z_0^l \qquad \text{(VII.108)}$$

și de aici rezultatul remarcabil [1]

$$\frac{\partial p}{\partial v} = kT\frac{\partial G_0}{\partial v} = kT\frac{\partial G_0(z_0)}{\partial z}\cdot\frac{\mathrm{d}z_0}{\mathrm{d}v} = -\frac{kT}{v^3}\frac{1}{G_2(z_0, T; N)} < 0 \qquad \text{(VII.109)}$$

Aceeași ecuație de stare (VII.108) se obține dacă se rezolvă distribuția canonică a gazului neideal prin metoda termenului maxim. Prin această metodă, $\ln Q_N'$ se evaluează luînd din mulțimea seturilor $\{m_i\}$ de numere întregi și pozitive sau nule, numai setul care dă contribuția maximă. Problema se rezolvă cu ajutorul multiplicatorilor lui Lagrange, căutîndu-se extremumul funcției

$$y = \ln\prod_{k=1}^{N}\frac{(Vb_k)^{m_k}}{m_k!} \qquad \text{(VII.110)}$$

cu condiția satisfacerii relației

$$\sum_{k=1}^{N} km_k = N.$$

[1] Dacă nu se neglijează dependența lui b_l de v se obține

$$\frac{1}{kT}\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{1}{v^3 G_2}\left[1 + \sum_l^N l(v^2 b_l')z_0^l\right]^2 + \frac{1}{v}\sum_l^N z_0^l(v^2 b_l')'.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII.3. DEZVOLTĂRI GRUPALE. METODA ANSAMBLULUI MACROCANONIC

Multe din dificultățile de calcul (legate de evaluarea prin integrale grupale a integralelor din spațiul configurațiilor Q_N sau Q'_N (VII.94) în cadrul distribuției canonice) sînt evitate prin trecerea la distribuția macrocanonică a cărei funcție de partiție este [1]

$$\Xi(T, \mu, X) = \sum_N \int \dots \int \mathrm{d}^N \vec{p} \mathrm{d}^N \vec{r}\, e^{\beta(\mu N - H)} = \sum_N \left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^N \cdot z_n =$$

$$= \sum_N \left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^N \cdot (2\pi mkTh^{-2})^{3N/2} \cdot Q'_N = \sum_N \left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right)^N Q'_N = \sum_N z^N Q'_N \qquad \text{(VII.111)}$$

unde

$$\lambda \equiv e^{\frac{\mu}{kT}}, \Lambda \equiv (2\pi mkTh^{-2})^{-1/2}, \quad z \equiv \frac{\lambda}{\Lambda^3}. \text{ [2]} \qquad \text{(VII.112)}$$

Formal, să considerăm acum expresiile

$$G_0(z, T; \infty) = \sum_{k \geq 1} b_k(V, T) \cdot z^k \qquad \text{(VII.113)}$$

și

$$e^{VG_0} = \prod_{k \geq 1} e^{Vb_k z^k} = \prod_{k \geq 1} \left[\sum_{m_k \geq 0} (Vb_k)^{m_k} \cdot z^{km_k} \right]. \qquad \text{(VII.114)}$$

Coeficientul lui z^N în expresia (VII.114) este

$$\sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^{N} \frac{(Vb_k)^{m_k}}{m_k!} \qquad \left(\sum_{k=1}^{N} km_k = N\right) \qquad \text{(VII.115)}$$

evident, cu toți $m_k = 0$ pentru $k > N$.
Remarcăm, însă, că expresia (VII.115) este, conform relației (VII.94) tocmai Q'_N; în consecință, ținînd cont și de (VII.111), rezultă

$$e^{VG_0} = \sum_{N \geq 1} z^N Q'_N = \Xi \qquad \text{(VII.116)}$$

---

[1] În particular, $X = V$.
[2] z se numește activitate absolută, iar λ activitate relativă.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel că

$$\ln \Xi = V\, G_0(z, T; \infty) \tag{VII.117}$$

și

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = G_0(z, T; \infty) = \sum_{k \geqslant 1} b_k z^k. \tag{VII.117'}$$

La studiul distribuției macrocanonice s-a văzut că logaritmul funcției de partiție macrocanonice este proporțional cu potențialul macrocanonic Ω

$$Z_{MC} \equiv \Xi = e^{-\beta\Omega}, \qquad \Omega = -kT \ln \Xi \tag{VII.118}$$

unde $\Omega = \Omega(T, \mu, X)$ este definit ca transformată Legendre a energiei interne $U = U(S, N, X)$ în raport cu entropia S și numărul de particule N

$$\Omega \equiv U - TS - N\mu. \tag{VII.119}$$

În cazul fluidului neutru, cu parametrii extensivi S, N, V, pe baza relației de omogenitate

$$U = TS + N\mu - pV \tag{VII.120}$$

se deduce simplu că

$$\Omega = -pV \tag{VII.121}$$

astfel că se poate scrie direct ecuația de stare

$$pV = -\Omega = kT \ln \Xi = kTV\, G_0(z, T; \infty) \tag{VII.122}$$

sau

$$\frac{p}{kT} = G_0(z, T; \infty) = \sum_{k \geqslant 1} b_k z^k. \tag{VII.123}$$

De asemenea (v. (VII.112 și 122))

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial (\ln \Xi)}{\partial (\ln z)}\right)_{T,V} = z \left(\frac{\partial (\ln \Xi)}{\partial z}\right)_{T,V} = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l = V G_0(\infty) \tag{VII.124}$$

și

$$\bar{n} = \frac{1}{v} = \frac{\bar{N}}{V} = G_1(\infty) = z \frac{\partial G_0(\infty)}{\partial z} \tag{VII.125}$$

unde limita ∞ se referă la variabila N. Ecuațiile (VII.123) și (VII.125) se numesc ecuațiile lui Mayer. Ele dau dezvoltarea în serii de puteri ale activi-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tății z pentru presiune (sau logaritmul natural al funcției de partiție macrocanonică) respectiv pentru densitatea moleculară. Aceste două ecuații arată și semnificația de activitate pentru z_0 din ecuația (VII.100).

Comparînd dezvoltarea (VII.123) cu dezvoltarea (VII.108) ajungem la concluzia că z_0 are rolul activității, ecuațiile (VII. 100, 103) împreună cu (VII.105 și 108) reprezentînd dezvoltarea în serii de puteri ale activității pentru densitatea moleculară respectiv energie liberă și presiune.

Evident, inițial metoda ansamblului macrocanonic se bazează pe presupunerea că seria grupală infinită (VII.113) este convergentă și că integralele b_k există. Vom reveni asupra acestei probleme mai tîrziu. Inconsistențele metodei sînt ușor de sesizat. E absurd să considerăm un număr infinit de particule finite într-un volum V presupus finit. Dacă N_{max} e numărul maxim de particule care pot ocupa volumul V [1] finit atunci suma de stare macrocanonică ar trebui, formal, rescrisă astfel

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_{max}} Q'_N z^N \qquad \text{(VII.126)}$$

iar dacă $\frac{1}{V} \ln \Xi$ este reprezentat ca o serie infinită în puterile lui z

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_{k=1}^{\infty} b_k^+ z^k \qquad \text{(VII.127)}$$

atunci coeficienții b_k^+ diferă, în general, (dacă N_{max} e finit) de b_k — coeficienții din dezvoltarea (VII.117'), între coeficienții dezvoltării (VII.126) și coeficienții dezvoltării (VII.127) existînd relațiile [2]

$$Vb_k^+ = (-1)^{\sum_i n_i - 1} (\sum_i n_i - 1)! \prod_i \frac{Q'^{n_i}_n}{n_i!} \qquad \text{(VII.128)}$$

---

[1] Numărul maxim de molecule din volumul V se definește cu ajutorul distanței d_0 (dintre două molecule) la care începe bariera infinită de potențial. Putem accepta substituirea moleculelor cu sfere rigide de rază $a = d_0/2$ și atunci $N_{max} \approx V/a^3$. Prin aceasta înțelegem că dacă numărul N al moleculelor din volumul V ar fi mai mare decît N_{max}, atunci totdeauna cel puțin două molecule se află în interacție la o distanță care implică valori infinite ale potențialului și deci integrala Q_N din spațiul configurațiilor se anulează cînd $N > N_{max}$.

[2] Dacă funcția $f(x)$ se poate descompune în serie de puteri ale lui x

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n!} x_n \qquad (\lambda_0 = 1)$$

atunci $\ln f(x)$ de asemenea se poate descompune în serie de puteri ale lui x

$$\ln f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} x_n$$

și expresiile în λ_i care dau coeficienții μ_n se numesc semiinvariații lui Till sau cumulanți. Relația dintre coeficienții celor două dezvoltări este

$$\mu_j = \sum_{n_i} (-1)^{\sum n_i - 1} (\sum n_i - 1)! \prod_i \left[\frac{(\lambda_{n_i}/i!)}{n_i!} \right] \text{ cu } \sum_i i n_i = j.$$

sumele și produsele fiind luate pe toate seturile de numere $\{n_i\}$ întregi nenegative care satisfac relația $\Sigma in_i = k$. Pentru $k < N_{max}$ coeficienții b_k^+ se exprimă ca în (VII.128), prin invarianții lui Till (sau cumulanți) și inversînd relațiile (VII.128) se obține (pentru $N < N_{max}$)

$$Q'_N = \sum_{m_k} \prod_k \frac{(Vb_k^+)^{m_k}}{m_k!} \qquad \text{(VII.129)}$$

astfel că pentru $k < N_{max}$, b_k^+ coincid cu integralele grupale b_k. Pentru $k > N_{max}$, $b_k^+ \neq b_k$ din simplu motiv că integralele Q'_N din spațiul configurațiilor, cu $N > N_{max}$ nu sînt definite ; de asemenea lim b_k^+ poate diferi de b_k.

Cu această observație încheiem studiul dezvoltărilor integralelor de configurație și implicit ale ecuațiilor de stare după integralele grupale, dezvoltări numite grupale. În esență, justificarea acestor dezvoltări va fi făcută plecînd de la caracterul lor perturbativ. Ideea de bază a dezvoltării grupale constă în evaluarea integralei din spațiul configurațiilor pe baza contribuțiilor diferitelor grupe (conexe) de molecule aflate în interacție. În acest sens metodei dezvoltării grupale i se asociază următoarea semnificație : evidențierea dependenței de temperatură și densitate a configurației moleculare. La temperaturi înalte și densități mici gazele sînt cu o bună aproximație gaze ideale, fiecare moleculă evoluînd singură, în absența interacțiilor cu celelalte molecule. Odată cu scăderea temperaturii și creșterea densității. probabilitatea de formare a grupărilor momentane multimoleculare crește. Se poate astfel imagina distribuția statistică a grupărilor moleculare ca funcție de temperatură și densitate. Frenkel și Band au dezvoltat, independent unul de altul, o teorie aproximativă a gazelor neideale bazată pe echilibrul grupurilor moleculare fizice în raport cu asocierea și disocierea. Analog se poate considera echilibrul grupărilor moleculare matematice. Ideea metodei constă în existența unui număr mediu m_k de grupări matematice cu dimensiunea j. Gazul se consideră ca un amestec gazos ideal de diferite asociații (grupări matematice), de aceea aceste grupări se mai numesc și pseudomolecule.

Din alt punct de vedere, calculele efectuate pînă aici nu rămîn suspendate în gol. Se observă că ecuația de stare în dezvoltarea grupală macrocanonică se exprimă cu ajutorul unei funcții de $z \equiv e^{\mu/kT}/\Lambda^3$ numită activitate. În principiu, din ecuația (VII.125) se poate determina activitatea z ca funcție de v și apoi, din (VII.123), se poate determina presiunea ca funcție de volum. La densități mici, de exemplu, din (VII.125) se poate deduce într-o primă aproximație că $z \approx \frac{1}{V}$ $(b_1 = 1)$ și atunci (VII.123) oferă o ecuație de stare exprimată printr-o serie de puteri ale densității moleculare, $n = \frac{1}{V}$.

Această dezvoltare a ecuației de stare și, în general, a mărimilor termodinamice, face obiectul paragrafului următor.

VII.4. DEZVOLTĂRI VIRIALE

Dacă acceptăm gazul ideal ca model de referință, atunci vom urmări exprimarea proprietăților gazului neideal cu ajutorul unei dezvoltări care pleacă de la această limită a gazului perfect. Dezvoltarea cea mai naturală în acest caz este dezvoltarea după puterile unui parametru presupus foarte mic spre limita gazului ideal și anume (v. (VII.10)) $\gamma = nr_0^3$, dezvoltare care devine o dezvoltare după puterile densității moleculare $n = \frac{1}{v}$, unde v este volumul mediu ce revine unei molecule; $v = \frac{V}{N}$. O asemenea dezvoltare, după puterile lui n sau $\frac{1}{v}$ se numește virială. Dacă numărul de particule este fixat atunci această dezvoltare poate fi considerată ca o dezvoltare după puterile lui $\frac{1}{V}\left(n = \frac{N}{V}\right)$. Ecuația van der Waals apare atunci ca o dezvoltare virială în ordinul doi a ecuației de stare și în general rezultatele primului paragraf al acestui capitol pot fi reinterpretate ca dezvoltări viriale limitate.

Ca și mai înainte vom neglija dependența integralelor grupale b_l de volum.

Pentru a obține dezvoltarea virială a ecuației de stare putem urma metode diferite, în funcție de punctul de plecare. În cazul nostru cel mai natural ar fi să rezolvăm problema (formală) a eliminării activității z din cele două ecuații ale lui Mayer) (VII.123 și 125)

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(T)\, z^l = G_0(z, T; \infty) \equiv \chi(z, T) \tag{VII.123}$$

$$\frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(T) \cdot z^l = z\frac{\partial \chi}{\partial z}. \tag{VII.125}$$

Exprimînd din (VII.125) pe z ca o serie de puteri ale lui $n = \frac{1}{v}$ și substituind soluția găsită în (VII.123), s-ar obține ecuația de stare în dezvoltarea virială. Urmînd o metodă mai directă, elaborată de Kahn, vom defini cantitățile $\beta_k(T)$ $(k = 1,2,\ldots)$ prin egalarea coeficientului lui w^{l-1} din dezvoltarea lui $\exp\left[l\sum_{k=1}^{\infty}\beta_k w_k\right]$ cu $l^2 b_l$. Se obține atunci

$$l^2 b_l = \sum_{\{m_k\}} \prod_k \frac{(l\beta_k)^{m_k}}{m_k!} \tag{VII.131}$$

cu

$$\Sigma\, km_k = l - 1. \tag{VII.132}$$

Următoarea teoremă a lui Lagrange ne asigură că β_k sînt unic determinați de coeficienții b_k:

„Fie $f(t)$ o funcție analitică în interiorul domeniului mărginit de conturul C și pe C (C ocolește originea) și fie z astfel că pe C avem $|zf(t)| < t$; atunci ecuația

$$x = zf(x) \tag{VII.133}$$

admite în interiorul lui C o soluție unică de forma

$$x = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \left[\frac{\mathrm{d}^{l-1}}{\mathrm{d}t^{l-1}} (f(t))^l \right]_{t=0}". \tag{VII.134}$$

Evident, revenind la (VII.131), prin definiția lui $\beta_k(T)$, rezultă

$$lb_l = \frac{1}{l!} \left[\frac{\mathrm{d}^{l-1}}{\mathrm{d}w^{l-1}} \exp\left(l \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k w_k \right) \right] \tag{VII.135}$$

astfel că ecuația (VII.125) capătă după identificarea lui w cu $n = \frac{1}{v}$ forma (VII.134)

$$w = \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \frac{\mathrm{d}^{l-1}}{\mathrm{d}w^{l-1}} [\exp(\Sigma\, \beta_k w^k)]^l. \tag{VII.136}$$

Ținînd cont de (VII.133) putem scrie, pe baza teoremei, următoarea relație

$$w = \frac{1}{v} = z \cdot \exp\left(\sum_k \beta_k w^k \right) \tag{VII.137}$$

și

$$z = w \exp\left(- \sum_k \beta_k w^k \right) = \frac{1}{v} \exp\left(\sum_k \beta_k \left(\frac{1}{v} \right)^k \right) = n \exp\left(- \sum \beta_k \cdot n^k \right). \tag{VII.138}$$

Invers, presupunînd $w = \frac{1}{v}$ de forma (VII.138) se putea deduce că $l^2 b_l$ este dat de (VII.131), adică este coeficientul lui w^{l-1} din dezvoltarea funcției $\exp\left[l \sum_k \beta_k w^k \right]$.

O primă semnificație a rezultatelor obținute așa cum vom vedea constă în exprimarea mărimilor termodinamice cu ajutorul integralelor grupale ireductibile care se identifică cu β_k. Integralele grupale ireductibile β_k nu se pot reduce la integrale mai simple în timp ce multe din integralele grupale b_k conexe se exprimă cu ajutorul celor ireductibile.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituind soluția (VII.138) a ecuației lui Mayer (VII.125) în (VII.123) se obține dezvoltarea virială a ecuației de stare

$$\frac{p}{kt} = \sum b_l z^l = \int_0^z \frac{d\tilde{z}}{\tilde{z}} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \tilde{z}^l = \int_0^w \frac{d\tilde{w}}{\tilde{w}} (1 - \sum_k k\beta_k \tilde{w}^k) \cdot \tilde{w} =$$

$$= w - \sum_k \frac{k}{k+1} \beta_k w^{k+1} = n - \sum_k \frac{k}{k+1} \beta_k n^{k+1} = \frac{1}{v} - \sum_k \frac{k}{k+1} \beta_k \frac{1}{v^{k+1}}. \qquad \text{(VII.139)}$$

(Ultima egalitate s-a bazat pe relația $\frac{dz}{z} = \frac{dw}{w}(1 - \Sigma k \beta_k w^k)$ dedusă din (VII. 138) și pe exprimarea (VII.125) a lui w ca $\sum_l l b_l z^l$.)

Ecuația de stare în dezvoltarea virială se exprimă deci cu ajutorul integralelor ireductibile β_k sau cu ajutorul coeficienților viriali $B, C, \ldots$

$$\frac{pv}{kT} = 1 - \sum_k \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k}{v^k} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots \qquad \text{(VII.140)}$$

unde, prin definiție

$$B = -\frac{\beta_1}{2}, \qquad C = -\frac{2\beta_2}{3} \text{ etc.} \qquad \text{(VII.140')}$$

și se numesc al doilea respectiv al treilea etc. coeficient virial.

VII.5. INTEGRALE IREDUCTIBILE

O diagramă conexă va fi numită stea dacă nu conține puncte de articulație. Un punct (cerculeț) al unei diagrame conexe se numește de articulație dacă prin dispariția acestui punct împreună cu liniile de unire atașate lui diagrama obținută este neconexă. Orice diagramă poate fi analizată în stele conectate în punctele de articulație. Stelele sînt diagrame conexe care nu mai pot fi descompuse în acest mod. Ele vor fi numite diagrame ireductibile. Diagramele conexe care conțin puncte de articulație și deci pot fi descompuse în stele (diagrame ireductibile) vor fi numite reductibile.

Astfel diagramele se clasifică în neconexe și conexe, acestea din urmă fiind reductibile sau ireductibile.

Poligonul este un exemplu de stea (steaua cu numărul minim de linii construită pe un număr dat de puncte).

Din definiție rezultă simplu că într-o stea fiecare punct este unit cu celelalte prin mai mult decît o linie.

Unele integrale grupale b_k se pot exprima cu ajutorul unor integrale conexe mai simple [1]). Ele vor fi numite reductibile și sînt asociate unor diagrame reductibile. Integralele conexe care nu sînt reductibile vor fi numite simplu ireductibile.

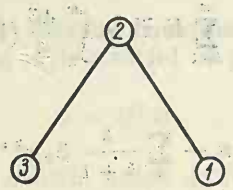


Fig. VII.5.

Dacă o diagramă se poate descompune în două subdiagrame izolate, prin eliminarea unei linii, atunci ea va fi reductibilă și integrala asociată ei se factorizează prin contribuțiile unor diagrame conexe mai simple. De exemplu dacă diagramei (reductibile) din fig. VII.5 îi asociem integrala (redefinim pînă la un factor integralele asociate diagramelor)

$$J = V^{-1} \int f_{12} f_{23} \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \, d\vec{r}_3 \tag{VII.141}$$

atunci observăm că aceasta se exprimă cu ajutorul lui b_2 (v. (VII.58))

$$b_2 \equiv (2!)^{-1} V^{-1} \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 f_{12}(r_{12}) = (2!)^{-1} \int d\vec{r}_{12} f_{12}(r_{12}).$$

Într-adevăr, $\vec{r}_3$ apare în integrandul lui J numai în f_{23} care scade rapid cînd r_{23} crește. În locul integrării în raport cu r_3 efectuăm inițial integrarea în raport cu $\vec{r}_{23}$ luînd ca domeniu de integrare întregul spațiu (cazul forțelor cu rază mică, finită, de acțiune). Rezultatul integrării nu depinde de r_2 și putem proceda analog cu f_{12}, rezultatul integrării fiind același și independent de r_1. În sfîrșit, integrarea în raport cu r_1 dă V și deci [2])

$$J = \left[\int f(r) \, d\vec{r} \right]^2 = 4b_2^2. \tag{VII.142}$$

Integrala din pranteză este, evident, ireductibilă și asociată celei mai simple diagrame stea : ○——○ .

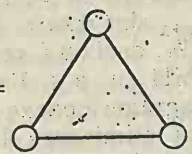
---

[1]) Evident, diagramele neconexe se factorizează în primul rînd cu ajutorul diagramelor conexe izolate pe care le conțin.

[2]) Mai exact, se poate arăta că $J \approx 4b_2^2 \left(1 + \alpha \frac{v_0}{V}\right)$, unde v_0 este volumul molecular, V — volumul (finit) de integrare, iar α — un coeficient de ordinul unității.

Integralele ireductibile pe care le vom defini vor fi cele asociate stelelor; vom nota cu I_k integrala asociată tuturor stelelor S_{k+1} cu $k+1$ puncte. Astfel vom defini și vom rescrie simbolic integralele ireductibile

$$I_1 = V^{-1}\int f_{12}\,\mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2 = \int f(r_{12})\,\mathrm{d}\vec{r}_{12} =$$

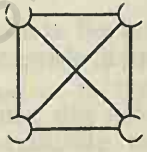


$$I_2 = (2!)^{-1}V^{-1}\int f_{12}f_{23}f_{31}\,\mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2\,\mathrm{d}\vec{r}_3 =$$

(VII.143)

$$I_3 = (3!)^{-1}V^{-1}\int (3f_{12}f_{14}f_{23}f_{34} + 6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} +$$

$$+ f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}\,\mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2\,\mathrm{d}\vec{r}_3\,\mathrm{d}\vec{r}_4 =$$

$= 3$ $+ 6$ $+$ 

[Coeficienții din paranteză și din fața diagramelor indică numărul diagramelor identice (și al contribuțiilor egale la integrală) obținute prin permutarea cerculețelor indicate.]

Pentru stabilirea modului în care se exprimă integralele grupale b_l prin integralele ireductibile I_k [1]), vom pleca de la relația vagă

$$Vl!\,b_l = \sum K(n_1, n_2, \ldots) \prod_k (k!\,I_k)^{n_k}\,V \qquad \text{(VII.144)}$$

unde seturile $\{n_k\}$ de numere naturale satisfac relația

$$\sum k n_k = l - 1 \qquad \text{(VII.145)}$$

care asigură ca fiecare diagramă considerată în membrul drept să aibă l puncte (cerculețe). (Reamintim că I_k reprezintă suma contribuțiilor tuturor diagramelor ireductibile cu $k+1$ cerculețe). $K(n_1, n_2, \ldots)$ este o funcție necunoscută, evident, proporțională cu numărul claselor de diagrame din b_l, caracterizate prin partiția $\{n_k\}$ a integralelor ireductibile I_k (I_1 apare de n_1 ori, I_2 de n_2 ori, ș.a.m.d.) Urmărind obținerea unei formule de recurență pentru funcția K, ne imaginăm $k+1$ diagrame grupale formate din l_1, respectiv $l_2, \ldots, l_{k+1}$ cerculețe. Alegînd din fiecare diagramă un cerculeț și unindu-le între ele se poate construi o integrală grupală ireductibilă I_k cu cele $k+1$ puncte alese. Numărul total al cerculețelor este

$$l = \sum_{m=1}^{k+1} l_m \qquad \text{(VII.146)}$$

[1]) Această problemă a fost rezolvată de Husimi, a cărui metodă este expusă aici: K. Husimi, *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 682 (1950). O altă soluție [9] este dată în paragraful următor.

și există

$$\frac{l!}{\prod_{m=1}^{k+1} l_m!} \qquad \text{(VII.147)}$$

partiții ale celor l cerculețe în $k+1$ grupe cu l_1 respectiv $l_2, \ldots, l_{k+1}$ cerculețe, cînd $l_1, l_2, \ldots, l_{k+1}$ sînt fixate. (Invers, există în mulțimea diagramelor conexe care definesc b_l, deci cu l cerculețe, diagrame care conțin cel puțin o diagramă ireductibilă cu $k+1$ cerculețe și care au proprietatea că se despică în $k+1$ diagrame conexe izolate, cu partiția $(l_1, l_2, \ldots, l_{k+1})$ a celor l cerculețe, prin eliminarea liniilor care intră în diagrama ireductibilă cu $k+1$ puncte. O partiție oarecare a celor l puncte în $k+1$ grupe nevide se obține prin eliminarea tuturor liniilor oricărei subdiagrame ireductibile cu contribuție în I_k. Pot exista subdiagrame cu aceeași structură topologică (ca a subdiagramei ireductibile cu $k+1$ puncte) ale cărei linii să fie eliminate fără a se realiza o despicare în $k+1$ diagrame izolate.

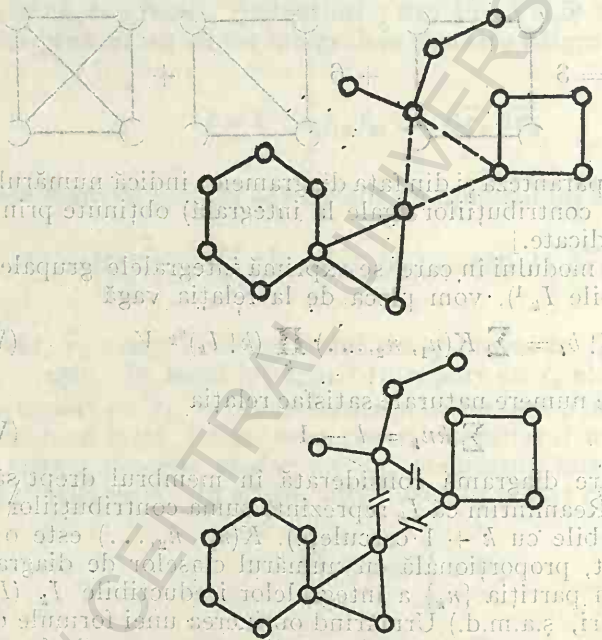


Fig. VII.6

(În realitate aceste subdiagrame sînt părți într-o diagramă ireductibilă cu un număr de puncte superior lui $k+1$ și sînt automat considerate în integralele ireductibile de indici superiori lui k). Exemplificăm cele două posibilități pe cele două diagrame din fig. VII.6. în care se operează cu (sau pe) o diagramă ireductibilă cu contribuție în I_2, de formă triunghiulară.

Este clar că efectuînd o partiție a celor l cerculețe („vîrfuri") în $k+1$ grupe în modul descris anterior, vom putea obține o relație de recurență, urmărind integralele ireductibile I_k, deoarece prin construcția diagramelor ireductibile cu $k+1$ cerculețe, fiecare cerculeț aparținînd unei singure grupe, obținem o creștere egală cu unitatea a numărului de integrale ireductibile I_k în raport cu numărul integralelor I_k aflate în cele $k+1$ grupe izolate. În acest raționament k poate fi deci arbitrar (pînă la limitarea $k+1<l$). Fixînd numărul k (deci și numărul $k+1$ al grupelor netriviale din partiție) vom putea evalua, prin construcția dată, numărul integralelor ireductibile I_k în două moduri : pe diagrama totală și pe partițiile diagramei. Pe o partiție a diagramei, integrala se evaluează ca produs al contribuțiilor corespunzătoare grupelor din partiție. Ținînd cont că :

— numărul modurilor diferite de partiție a celor l cerculețe în $k+1$ grupe cu numerele de cerculețe $\{l_m\}_{m=1:k+1}$ fixate este dat de expresia (VII.147) ;

— se poate alege fiecare cerculeț din fiecare grupă de partiție pentru construirea diagramei ireductibile cu $(k+1)$ puncte ;

— contribuția (și numărul) diagramelor (claselor) (asociate fiecărei grupe cu indicele m $(m=1\,;\ k+1)$ din partiție) în care integrala ireductibilă I_k ce apare de n_{km} ori este proporțională cu $K(\ldots, n_{km}, \ldots)$, rezultă că numărul diagramelor (claselor) cu l cerculețe compuse din cele $k+1$ grupe (prin intermediul unei diagrame (integrale) ireductibile cu $k+1$ cerculețe) în care I_k apare de n_k ori este proporțională cu

$$\frac{l!}{\prod_{m=1}^{k+1} l_m!} \prod_{m=1}^{k+1} l_m \prod_{m=1}^{k+1} K(\cdots, n_{km}, \cdots) = l! \prod_{m=1}^{k+1} \frac{l_m K(\ldots, n_{km}, \ldots)}{l_m!} \qquad \text{(VII.148)}$$

unde

$$\sum_{m=1}^{k+1} n_{km} = n_k. \qquad \text{(VII.149)}$$

Prin construcție, în diagrama compusă apar n_k+1 integrale ireductibile I_k, unde

$$n_k = \sum_{m=1}^{k+1} n_{km}. \qquad \text{(VII.150)}$$

Pe de altă parte, contribuția (și numărul) diagramelor (claselor) compuse în care integrala ireductibilă I_k apare de n_k+1 ori este proporțională cu

$$K(\ldots, n_k+1, \ldots) \qquad \text{(VII.151)}$$

Să observăm acum că luînd expresiile (VII.148) după toate partițiile posibile distincte ale celor l cerculețe, prin procedeul definit anterior de construcție a diagramelor compuse din subdiagrame, apar diagrame (clase) compuse de o anumită structură, de mai multe ori.

Este clar că permutarea cerculețelor din cadrul diagramei compuse nu conduce la o structură nouă. O parte din aceste permutări au fost eliminate prin factorul (VII.147) prin care am luat însă în considerare permutările moleculelor între diferitele grupe de partiție (permutări care generează subdiagrame noi dar nu și o nouă diagramă compusă). Fiecare din cele $n_k + 1$ integrale ireductibile I_k apare, prin construcție, pentru o anumită partiție, ca diagramă de unire a grupelor de partiție și numărul permutărilor celor $k + 1$ cerculețe ale acestei diagrame (permutări care conduc la schimbarea grupelor de partiție) este $(k + 1)!$ Astfel, prin construcția dată suma expresiilor (VII.148) după toate partițiile trebuie împărțită la produsul $(k + 1)!\,(n_k + 1)$ pentru a obține (VII.151); rezultă relația de recurență

$$(n_k + 1)\,(k + 1)!\,K(\cdots, n_k + 1, \ldots) =$$

$$= \sum_{\substack{\text{partițiile} \\ \{l_m\}}} l! \prod_{m=1}^{k+1} \frac{l_m K(\ldots, n_{km}, \ldots)}{l_m!} \qquad \text{(VII.152)}$$

Ajunși în acest punct, vom arăta, fără a rezolva ecuația de recurență (VII.152), că mărimile β_k, din dezvoltarea virială din paragraful anterior, reprezintă integralele ireductibile I_k, arătînd că relația dintre w și z obținută din funcția generatoare

$$w \equiv \sum_{l, n_k} \frac{K(n_1, n_2, \ldots)}{(l-1)!} z^l \prod_k (k!\, I_k)^{n_k} \qquad \text{(VII.153)}$$

unde

$$\sum k n_k = l - 1 \qquad \text{(VII.115')}$$

corespunde relației (VII.138) obținută la studiul dezvoltării viriale. [Atunci relația (VII.144) trebuie să fie echivalentă cu relația (VII.131) și funcția $K(\ldots)$ este determinată.]

Ținînd cont de (VII.145) din (VII.153), rezultă că pentru λ arbitrar

$$w\left(\frac{z}{\lambda}; \lambda I_1, \lambda^2 I_2, \ldots, \lambda^k I_k, \ldots\right) = w(z, I_1, I_2, \ldots, I_k, \ldots) \times$$

$$\times \frac{\lambda^{\sum k m_k}}{\lambda^l} = \lambda^{-1} \cdot w(z, I_1, I_2, \ldots, I_k, \ldots)$$

sau, într-o scriere mai condensată,

$$\lambda w(z^{\lambda^{-1}}, \lambda^k I_k) = w(z, I_k) \qquad \text{(VII.154)}$$

de unde, prin derivare în raport cu λ în punctul $\lambda = 1$, se deduce

$$z \frac{dw}{dz} = w + \sum_k k I_k \frac{\partial w}{\partial I_k}. \qquad \text{(VII.155)}$$

Înmulțind relația evidentă

$$z^l \prod_k (k!\, I_k)^{n_k} = \prod_m z^{l_m} \prod_k (k!\, I_k)^{n_{km}} \tag{VII.156}$$

(membru cu membru) cu relația de recurență (VII.152), rezultă egalitatea

$$\frac{\partial w}{\partial I_k} = w^k \cdot z \frac{\partial w}{\partial z}. \tag{VII.157}$$

Substituim $\frac{\partial w}{\partial I_k}$ din (VII.157) în (VII.155) ; relația obținută

$$z = w \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}w} + z \sum_k k I_k w^k \tag{VII.158}$$

se împarte cu z, rezultînd ecuația

$$w \frac{\mathrm{d} \ln z}{\mathrm{d}w} + \sum k I_k w^k = 1 \tag{VII.159}$$

care se integrează simplu, soluția ei fiind

$$z = w e^{-\sum I_k w^k} \tag{VII.100}$$

relație echivalentă cu relația (VII.138), de unde rezultă că în dezvoltarea virială (VII.139) coeficienții β_k ai dezvoltării viriale și implicit cei din relația de definiție (VII.131) reprezintă integralele ireductibile I_k definite în (VII.143) (pentru $k = 1,2,3$) și, în general, la începutul acestui paragraf. Comparînd (VII.131) cu (VII.144) deducem direct funcția $K(\ldots)$.

Astfel, prin eliminarea activității z din dezvoltările grupale, pentru a obține dezvoltările viriale, descoperim rolul integralelor ireductibile I_k. Reamintim că pentru b_l și implicit pentru I_k (sau β_k) am neglijat dependența de volum. Riguros vorbind, dependența de volum a acestor integrale nu poate fi eliminată cît timp volumul de integrare este finit. În plus am văzut că nu putem considera sumele care apăreau la studiul ansamblului canonic ca extinse pînă la numere infinite de particule din simplul motiv că numărul maxim de molecule nepunctuale dintr-un volum finit este finit. Toate aceste neajunsuri se elimină prin trecerea la limita termodinamică $\left(V \to \infty,\ N \to \infty,\ \frac{V}{N} = \text{const.}\right)$, ceea ce impune însă examinarea comportării mărimilor definite anterior, în această limită. Fără a examina încă riguros această limită o vom folosi în cadrul altei dezvoltări în care reapar integralele ireductibile și anume al dezvoltării cu ajutorul cumulanților.

VII.6. DEZVOLTĂRI CUMULATIVE ŞI VIRIALE

Cel mai natural cadru matematic în care apare dezvoltarea cu ajutorul cumulanților este cel perturbativ. Vom expune metoda cumulațiilor ca o metodă perturbativă cu atît mai mult cu cît în paragrafele anterioare ale acestui capitol caracterul perturbativ al dezvoltărilor folosite era destul de obscur. Din păcate metodele evident pertubative, extrem de utile la rezolvarea aproximativă a problemelor, rezolvare în care se poate aprecia şi aproximația făcută precum şi condițiile în care unele dezvoltări au sau nu sens, erau camuflate în paragrafele anterioare în care problemele legate de convergența dezvoltărilor rămîn secundare, dezvoltările fiind tratate mai mult formal. Aşa cum era de aşteptat, vom introduce parametrul mic, în raport cu care vom construi seriile perturbative, în hamiltonianul de interacție H', pe care îl vom rescrie sub forma

$$H' = \lambda \bar{H}' \tag{VII.161}$$

unde parametrul (mic) λ indică ordinul de mărime al lui H' în raport cu hamiltonianul H° (liber) din hamiltonianul total al sistemului

$$H = H^0 + H' = H^0 + \lambda \bar{H}' \tag{VII.162}$$

el fiind ales astfel ca H^0 şi $\bar{H}'$ să aibă, în medie pe anumite domenii, acelaşi ordin de mărime. Vom considera, ca şi mai înainte, sisteme slab neideale, cu cuplaj slab, presupunînd că λ este un parametru caracteristic foarte mic. Contribuția la proprietățile termodinamice ale termenului $\lambda \bar{H}'$, egal cu hamiltonianul de interacție, este mică şi putem considera dezvoltările mărimilor termodinamice $M(\lambda)$ ale sistemului în serie de puteri ale lui λ

$$M(\lambda) = \sum_{a=0}^{\infty} M_a^{(\lambda)} \lambda^a \tag{VII.163}$$

cu convingerea că aproximațiile de ordin zero descriu proprietățile sistemelor ideale. În acest fel legătura cu sistemele ideale este mai directă. Urmărind cum am introdus în teorie parametrul λ ne aşteptăm ca mărimea M_a să poată fi exprimată prin intermediul unei expresii (funcționale) care să implice a factori H'.

Ne interesează metodele perturbative care permit determinarea explicită a coeficienților M_a, deci dintr-un punct de vedere destul de formal. De altfel, chiar dacă ne referim la potențialul Lennard-Jones (VII.16) în condiții de temperatură pentru care $\beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{kT} \ll 1$, prezența părții repulsive din acest potențial, care creşte repede spre infinit cînd r scade de la σ spre zero, împiedică considerarea dezvoltării (163) ca o dezvoltare perturbativă, convergența coeficienților M_k fiind discutabilă. Dacă în teorie există un

alt parametru mic, cum ar fi de exemplu n — densitatea moleculară, atunci (în principiu) se urmărește dezvoltarea mărimii $M(n, \lambda)$ în serie de puteri ale lui n

$$M(n, \lambda) = \sum_{a=0}^{\infty} M_a^{(n)}(\lambda)\, n^a. \qquad \text{(VII.164)}$$

Seria (VII.164) poate fi convergentă chiar atunci cînd identificarea coeficienților $M_a^{(n)}(\lambda)$ se face dezvoltînd coeficienții $M_b^{(\lambda)}(n)$ (posibil divergenți) ai dezvoltării după λ

$$M(n, \lambda) = \sum_{b=0}^{\infty} M_b^{(\lambda)}(n) \cdot \lambda^b \qquad \text{(VII.165)}$$

în serie de puteri ale lui n și regrupînd rezultatele astfel ca să se reproducă (VII.164). Pe această cale vom ajunge în paragraful următor la dezvoltarea virială plecînd de la dezvoltarea formală cu ajutorul cumulanților.

Metoda cumulanților pleacă de la dezvoltarea în serii de puteri de λ a integrandului din integrala de configurație

$$Q_N \equiv V^{-N} \int \mathrm{d}^N \vec{r}\, e^{-\beta\lambda \bar{H}'} = V^{-N} \int \mathrm{d}^N \vec{r} \sum_{a=0}^{\infty} (a!)^{-1} (-\lambda\beta)^a (\bar{H}')^a =$$

$$= V^{-N} \int \mathrm{d}^N \vec{r} \sum_{a=0}^{\infty} (a!)^{-1} (-\lambda\beta)^a \left(\sum_{(i<j)} \bar{V}_{ij} \right)^a \qquad \text{(VII.166)}$$

unde

$$V_{ij}(r_{ij}) \equiv \lambda \bar{V}_{ij}(r_{ij}), \quad \bar{H}' \equiv \sum_{(i<j)} \bar{V}_{ij}, \quad H' \equiv \sum_{(i<j)} V_{ij} \qquad \text{(VII.167)}$$

cu V_{ij} energia potențială de interacție a particulelor i și j.

Presupunînd că sistemul conține N particule (în volumul V la temperatura T), numărul termenilor V_{ij} din H' este $\frac{1}{2} N(N-1) = A$.

Dezvoltăm $(\bar{H}')^a$ după puterile termenilor cu ajutorul coeficienților combinatoriali

$$(\bar{H}')^a = \left(\sum_{i<j} \bar{V}_{ij} \right)^a = \sum_{a_1} \cdots \sum_{a_A} \frac{a!}{a_1! \ldots a_A!} \bar{V}_{i_1 j_1}^{a_1} \ldots \bar{V}_{i_A j_A}^{a_A} \qquad \text{(VII.168)}$$

$$\left(\sum_{s=1}^{A} a_s = a \right). \qquad \text{(VII.168')}$$

Condiția (VII.168') restrînge numărul factorilor din fiecare termen (coeficient al lui λ^a) al sumei (VII.168) la cel mult a. Pentru a simplifica dezvoltarea (VII.166), plecăm de la observația că mulți termeni dau (prin inte-

grare) aceeași contribuție la integrala de configurație, contribuția depinzînd nu de indicii particulă i, j ci de relațiile ce apar între acești indici (repetarea sau nerepetarea lor), numărul de factori potențiale de interacție și puterile acestor factori. Amintim că V_{ij} sînt aceleași funcții de argumentele lor. Pentru a identifica contribuțiile egale vom asocia ca în paragrafele anterioare fiecărui termen din dezvoltările (VII.138) o diagramă, asociind fiecărui factor $V_{i_s j_s}^{a_s}$ $(a_s \neq 0)$ două cerculeţe sau vîrfuri indiciate i_s și j_s unite prin $a_s \equiv a_{i_s j_s}$ linii. Diagramele obținute în acest fel vor fi numite indiciate. Diagrama corespunzătoare unui termen din dezvoltările (VII.168) este complet determinată prin numărul de vîrfuri, indicii lor, numărul a de linii și multiplicitatea $a_{i_s j_s}$ a fiecărei linii.

Vom defini acum clasa Δ_a ca mulțimea tuturor diagramelor indiciate, cu a linii, care sînt asociate termenilor ce dau aceeași contribuție prin integrare. Notînd cu $\bar{J}(\Delta_a)$ contribuția la integrală a unuia din termenii clasei, cu $C(\Delta_a)$ — numărul (dependent de simetria particulară a clasei Δ_a) al diagramelor indiciate distincte din clasa Δ_a și cu $M(\Delta_a)$ coeficientul combinatorial comun diagramelor din clasa Δ_a, rezultă următoarea exprimare a integralei de configurație (VII.166)

$$Q = \sum_{a=0}^{\infty} (a!)^{-1} (-\beta\lambda)^a \mu_a \qquad \text{(VII.169)}$$

unde

$$\mu_a = \sum_{\Delta_a} M(\Delta_a) C(\Delta_a) \bar{J}(\Delta_a) \qquad \text{(VII.169')}$$

ultima sumă extinzîndu-se la toate clasele cărora le aparțin diagramele cu a linii.

Este evident că o clasă Δ_a este caracterizată unic printr-o diagramă neindiciată cu a linii, conținînd relații specifice între vîrfuri. (Ea este unic determinată de numărul vîrfurilor, numărul de linii și multiplicitatea acestora.) În acest fel asociem fiecărei integrale care apare în urma substituției formulei (VII.168) în dezvoltarea (VII.166), o diagramă neindiciată. Pentru a determina tipurile de clase Δ_a trebuie considerate toate diagramele neindiciate cu a linii, topologic neechivalente. Două diagrame sînt topologic echivalente dacă numerele amintite mai înainte coincid și ele pot fi suprapuse printr-o deformație a liniilor și o deplasare corespunzătoare a vîrfurilor (în plan) în cursul căreia aceleași linii rămîn atașate aceluiași vîrf. (Pentru evitarea confuziilor între vîrfuri și intersecțiile întîmplătoare ale liniilor, vîrfurilor li se pot asocia cerculeţe.)

Pentru $a = 1$ (în ordinul întîi în λ) există o singură clasă reprezentată de diagrama .

Pentru $a = 2$, clasele se construiesc plecînd de la clasa pentru $a = 1$, adăugînd încă o linie în toate modurile posibile (și luînd o singură dată diagramele topologice echivalente) (fig. VII.7.).

Plecînd de la clasele pentru $a = 2$ se construiesc clasele pentru $a = 3$ (fig. VII.8).

Diagramele neconexe și conexe reductibile și ireductibile se definesc așa cum au fost definite la începutul paragrafului anterior [1]). Diagramele $2c$, $3h$, $3g$, $3f$ sînt neconexe ; celelalte sînt conexe dar $1, 2a$, $3b$ și $3a$ sînt ireductibile.

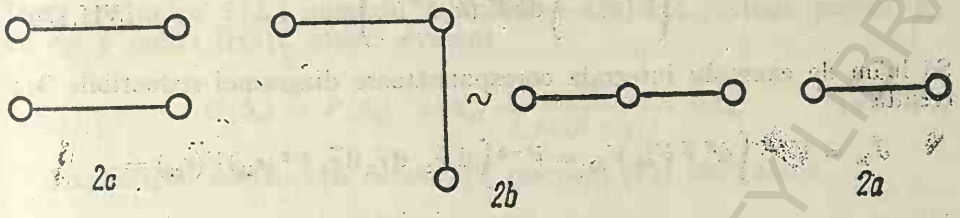


Fig. VII.7

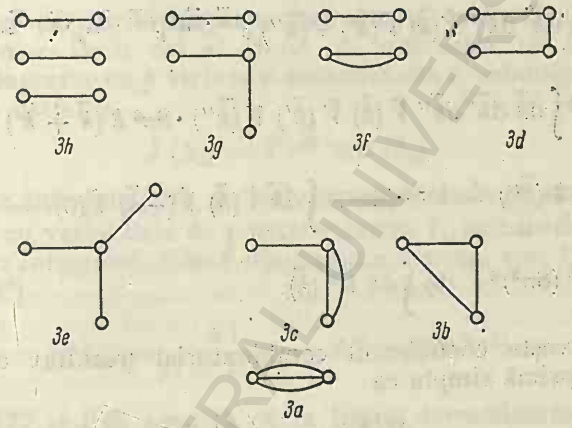


Fig. VII.8

Integrala $\bar{J}(\Delta_a)$ se calculează simplu indiciind arbitrar vîrfurile (cerculeţele). Precizăm că $\bar{J}(\Delta_a)$ este definită ca produsul dintre factorul V^{-N} și integrala $\int d^N \vec{r}$ extinsă la produsul potenţialelor V_{ij} cu multiplicităţile cu care apar în integrală. (Nu apar alţi factori în definiţia lui $\bar{J}(\Delta_a)$.)

Se observă de asemenea că diagramelor neconexe și conexe reductibile la corespund integrale care se factorizează, factorii corespunzînd diagramelor izolate sau diagramelor unite în punctul de articulaţie. Evident, factorizarea

[1]) Diagramele neconexe conţin diagrame izolate (neunite prin nici o linie). Diagramele conexe reductibile conţin puncte de articulaţie, adică puncte în urma eliminării cărora, împreună cu liniile care vin în ele, se obţine o diagramă neconexă. Diagramele conexe care nu au punct de articulaţie se numesc ireductibile.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se păstrează și atunci cînd trecem la transformatele Fourier ale potențialelor $\bar{V}(r)$ definite prin

$$\tilde{V}(\vec{k}) = (8\pi^3)^{-1} \int \mathrm{d}\vec{r}\, \bar{V}(r)\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{VII.170}$$

$$\left(\bar{V}(\vec{r}) = \int \mathrm{d}\vec{k}\, \tilde{V}(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.\right) \tag{VII.170'}$$

Să luăm de exemplu integrala corespunzătoare diagramei reductibile 3c; rezultă

$$J_{3c} = V^{-N} \int \mathrm{d}^N \vec{r}\, V_{12}^2\, V_{23} = V^{-3} \int \mathrm{d}\vec{r}_1, \mathrm{d}\vec{r}_2\, \mathrm{d}\vec{r}_3\, V^2(r_{12}) V(r_{23}) =$$

$$= V^{-2} \int \mathrm{d}\vec{r}_{12}\, \mathrm{d}\vec{r}_{32}\, V^2(r_{12})\, V(r_{23}) = V^{-2} \int \mathrm{d}\vec{r}_{12}\, \mathrm{d}\vec{r}_{23} \times$$

$$\times \int \mathrm{d}\vec{k}\, \mathrm{d}\vec{k}'\, \mathrm{d}\vec{k}''\, \tilde{V}(\vec{k})\, \tilde{V}(\vec{k}')\, \tilde{V}(\vec{k}'')\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{12}}\, e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}_{12}} e^{i\vec{k}''\cdot\vec{r}_{23}} =$$

$$= V^{-2} \int \mathrm{d}\vec{k}\, \mathrm{d}\vec{k}'\, \mathrm{d}\vec{k}''\, \tilde{V}(\vec{k})\, \tilde{V}(\vec{k}')\, V(\vec{k}'') \cdot 8\pi^3\, \delta(\vec{k} + \vec{k}') \times$$

$$\times\, 8\pi^3\, \delta(\vec{k}'') = V^{-2} (8\pi^3)^2 \int \mathrm{d}\vec{k}\, \tilde{V}(\vec{k})\, \tilde{V}(-\vec{k})\, \tilde{V}(0) =$$

$$= V^{-2} (8\pi^3)^2\, \tilde{V}(0) \int \mathrm{d}\vec{k}\, \tilde{V}^2(\vec{k}). \tag{VII.171}$$

În ceea ce privește coeficientul combinatorial (rezultat din (VII.168)), $M(\Delta_a)$, el se exprimă simplu ca

$$M(\Delta_a) = \frac{a!}{a_1! \cdots a_A!} \tag{VII.172}$$

unde $a_1, a_2, \ldots, a_A$ sînt multiplicitățile diferitelor linii ale diagramei neindiciate. Așa cum am precizat, numărul $C(\Delta_a)$ al diagramelor distincte indiciate (cu cei N indici), corespunzătoare unei diagrame neindiciate, depinde de simetria particulară a acesteia. Este ușor de dedus că acest număr are, pentru diagramele specificate, următoarele valori:

$$\begin{aligned} &1a,\ 2a,\ 3a: && \frac{1}{2} N(N-1) \\ &2b,\ 3b,\ 3c: && \frac{N!}{3!\,(N-3)!} \\ &2c, 3d, 3e, 3f: && \frac{N!}{4!\,(N-4)!}. \end{aligned} \tag{VII.173}$$

În general, dacă diagrama Δ_a are p vîrfuri, există

$$P(\Delta_a) = \frac{N!}{p!\,(N-p)!} \tag{VII.174}$$

posibilități de alegeri distincte ale p indici din numărul total N de indici. Dacă notăm cu $S(\Delta_a)$ numărul de indicieri distincte posibile pentru Δ_a, cu cei p indici fixați, atunci evident

$$C(\Delta_a) = P(\Delta_a) \cdot S(\Delta_a) = \frac{N!}{p!\,(N-p)!} \cdot S(\Delta_a). \tag{VII.175}$$

Explicitînd coeficienții cunoscuți, rescriem (VII.169') astfel

$$\mu_a = \sum_{\Delta_a} \frac{a!}{\prod_s a_s!} \frac{N!}{p!\,(N-p!)} S(\Delta_a) \cdot \bar{J}(\Delta_a). \tag{VII.176}$$

Se poate verifica pe cîteva diagrame mai simple, în ipoteza că volumul V este mult mai mare decît cel al sferei de interacție, că integrala $\bar{J}(\Delta_a)$ asociată unei diagrame cu p vîrfuri și compusă din c subdiagrame conexe se poate factoriza astfel [1])

$$\bar{J}(\Delta_a) = V^{-(p-c)} J(\Delta_a) \tag{VII.177}$$

unde $J(\Delta_a)$ este independentă de volum, exprimîndu-se numai prin integrale în raport cu variabilele de poziție relative $\vec{r}_{ij}$ de care depind potențialele prezente în integrand. (Dacă diagrama e conexă, $c = 1$).
Ținînd cont că[2])

$$P(\Delta_a) = \frac{N!}{p!\,(N-p)!} \sim N^p + O(N^{p-1}) \tag{VII.178}$$

din (VII.176, 177 și 169) rezultă că în limita termodinamică contribuția unei clase oarecare Δ, cu p vîrfuri și c componente conexe, la integrala de configurație, este

$$Q_\Delta \sim N^p V^{-p+c} = N^c n^{p-c} \tag{VII.179}$$

---

[1]) De exemplu

$$\bar{J}_{3f} = V^{-4} \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3\, d\vec{r}_4\, V_{12}^2\, V_{34} = V^{-4} V \int d\vec{r}_{12}\, V_{12}^2 \cdot V \int d\vec{r}_{34}\, V_{34} =$$

$$= V^{-2} \int d\vec{r}_{12}\, [V_{12}(r_{12})]^2 \cdot \int d\vec{r}_{34}\, V_{34}(r_{34}).$$

[2]) Pentru a nu pierde factorul $\frac{1}{p!}$ vom mai scrie

$$P(\Delta_a) \sim \frac{1}{p!} N^p + O(N^{p-1}).$$

sau

$$Q_\Delta \sim N^p V^{-p+c}/p! = \frac{1}{p!}\, N^c n^{p-c} \qquad \text{(VII.179')}$$

astfel că Q diverge în limita termodinamică. Relevantă, însă, este comportarea contribuției integralei de configurație la energia liberă în această limită.

Cunoscînd dezvoltarea (VII.169) a lui Q după puterile lui λ ($\mu_0 = 1$) se deduce imediat următoarea dezvoltare pentru $\ln Q$, după aceste puteri

$$\ln Q = \sum_{b=1}^{\infty} \frac{(-\beta\lambda)^b}{b!}\, k_b \qquad \text{(VII.180)}$$

unde k_b sînt cumulanții definiți de (VII.130) (v. și nota de subsol corespunzătoare), în funcție de coeficienții dezvoltării (VII.169), adică în funcție de μ_a. Dăm relațiile pentru primii trei cumulanți

$$k_1 = \mu_1, \quad k_2 = \mu_2 - \mu_1^2, \quad k_3 = \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3. \qquad \text{(VII.181)}$$

Contribuția F_c a lui Q la energia liberă $F = F_{id} + F_c$ a gazului rezultă din formula (v. (VII.8))

$$-\beta F_c = \ln Q \qquad \text{(VII.182)}$$

astfel că din (VII.180) se deduce imediat dezvoltarea (energiei libere) în serie de puteri ale lui λ.

Un rezultat remarcabil al acestei analize poate fi obținut plecînd de la observația că, în limita termodinamică, (din cauza factorizării lor), diagramele neconexe și conexe reductibile au contribuții care în cumulant sînt compensate de contratermenii introduși [1]). În consecință, în limita termo-

---

[1]) Să considerăm de exemplu $k_2 = \mu_2 - \mu_1^2$. Evident [v. (VII.176), în care $a = 1$, $p = 2$, $S(\Delta_1) = 1$]

$$\mu_1 = 1 \cdot \frac{1}{2} N(N-1)\, \overline{J}\,(\Delta_1) = \frac{1}{2}\, N(N-1) V^{-N} \int d^N \vec{r}\; \overline{V}_{12}(r_{12}) =$$

$$= \frac{1}{2} N(N-1)\, V^{-1} \int d\vec{r}_{12}\, \overline{V}_{12}(\vec{r}_{12}) = \frac{1}{2}\, N(N-1)\, V^{-1} (8\pi^3)\, \tilde{V}(0).$$

Analog (v. (VII.176) în care $a = 2$), $\mu = 1 \cdot \frac{1}{2} N(N-1) \cdot S_1(\Delta_{2a})\, \overline{J}\,(\Delta_{2a}) +$

$$+ 2 \cdot \frac{1}{6} N(N-1)(N-2)\, S_3\,(\Delta_{2b}) \cdot \overline{J}\,(\Delta_{2b}) + 2 \cdot \frac{1}{24} N(N-1)(N-2)(N-3) \times$$

$$\times S_3\,(\Delta_{2c})\, \overline{J}\,(\Delta_{2c}) = \frac{1}{2}\, N(N-1)\, V^{-1} J_{2a} + N(N-1)(N-2)\, V^{-2} [8\pi^3 \cdot \tilde{V}(0)]^2 +$$

dinamică, cumulantul k_b de ordinul b este dat numai de suma diagramelor conexe ireductibile de ordin b. Acesta este conținutul teoremei despre cumulanți: în limita termodinamică, în cumulantul de ordin b își aduc contribuția numai diagramele ireductibile cu b linii. Vom scrie

$$\lim_{\substack{N-\text{mare}\\ V-\text{mare}\\ \left(\frac{N}{V}=\text{const. finit}\right)}} k_b \approx \sum_{\substack{\Delta\\ \text{(ireductibile)}}} \frac{1}{p!}\,\frac{b!}{\prod_s b_s}\,N\cdot n^{p-1}\,S(\Delta_b)\,J(\Delta_b). \qquad \text{(VII.183)}$$

Energia liberă de configurație per particulă (contribuția lui Q la energia liberă per particulă) are (în limita termodinamică) următoarea dezvoltare

$$\frac{\ln Q_c}{N} \equiv -\beta f_c(T,n) = \frac{-\beta F_c}{N} = \sum_{b=1}^{\infty}\left(-\frac{\lambda}{kT}\right)^b D_b(n) \qquad \text{(VII.184)}$$

unde

$$D_b(n) = \sum_{\substack{\Delta_b\\ \text{(ireductibile)}}} \frac{1}{p!}\,\frac{1}{\prod_s b_s}\,n^{p-1}\,S(\Delta_b)\,V^{-1}\int \mathrm{d}\vec{r}_1\cdots\mathrm{d}\vec{r}_p\,(\prod V_{ij})_{\Delta_b} \qquad \text{(VII.185)}$$

iar $(\prod V_{ij})_{\Delta_b}$ este produsul factorilor V_{ij} corespunzător diagramei ireductibile Δ_b

Dezvoltările (VII.183) și (184) singure nu demonstrează existența limitei pentru energia liberă per particulă în limita termodinamică. Ele au sens dacă integralele ireductibile există în limita termodinamică (ceea ce înseamnă restricții impuse potențialelor) și în același timp dacă seria (VII.184) converge (ceea ce înseamnă restricții impuse valorilor temperaturii și densității, așa cum vom vedea la studiul tranzițiilor de fază).

Plecînd de la dezvoltarea cu ajutorul cumulanților, adică de la dezvoltarea în serii de puteri ale lui λ pentru logaritmul integralei de configurație, în domeniul limitei termodinamice, se poate construi dezvoltarea virială,

---

$$+\frac{1}{4}N(N-1)\,(N-2)(N-3)\,V^{-2}\,[8\pi^3\cdot\tilde{V}(0)]^2.$$

Am ținut cont că $S(\Delta_{2a})=1$, $S(\Delta_{2b})=3$, $S(\Delta_{2c})=3$ și că

$$\overline{J}(\Delta_{2b}) = V^{-N}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\,V_{12}V_{23} = V^{-2}\int V_{12}\,\mathrm{d}r_{12}\int V_{23}\,\mathrm{d}r_{23} = V^{-2}\,[8\pi^3\cdot\tilde{V}(0)]^2 \text{ etc.}$$

Să observă că în $k_2=\mu_2-\mu_1^2$ termenii în N^4 și N^3 din combinația care dă coeficientul lui $V^{-2}\,[8\pi^3\cdot V(0)]^2$, se anulează. În limita termodinamică coeficientul lui J_{2a} (diagramă ireductibilă) domină, fiind de ordinul $\frac{1}{2}\,N(N-1)\,V^{-2}\sim N\cdot n$, în timp ce coeficientul lui $[8\pi^3\cdot\tilde{V}(0)]^2$ este de ordinul $V^{-2}N^2=n^2$.

mai exact dezvoltarea în serii de puteri ale densității moleculare n pentru energia liberă de configurație per particulă $F_c/N = f_c(T, n)$ sau, echivalent (v. (VII.182)), pentru $\frac{\ln Q}{N}$. Pentru aceasta considerăm simultan (VII.183) și (VII.180). În cumulantul de ordin b, k_b, își aduc contribuția toate diagramele ireductibile cu b linii. Toți termenii (VI.183) sînt (spre limita termodinamică) proporționali cu N, astfel că dezvoltarea lui $\frac{\ln Q}{N}$ se poate scrie întîi cu ajutorul unor coeficienți în care nu mai apare N explicit. Această scriere este dată de formula (VII.184). Coeficienții $D_b(n)$ (v. VII. 185)) ai acestei serii depind de densitatea moleculară n prin factorii n^{p-1}. [$S(\Delta_b)$ reprezintă numărul de indicieri distincte posibile pentru Δ_b cînd mulțimea indicilor pentru vîrfurile diagramei a fost fixată, iar ultimaexpresie este $J(\Delta_b)$ — factorul din contribuția integralei care nu depinde de volum dacă forțele intermoleculare se comportă ca forțe cu rază finită de acțiune.] Reamintim că p este numărul de vîrfuri ale diagramei considerate cu b linii. Cînd e parcursă mulțimea diagramelor ireductibile cu b linii, numărul de vîrfuri variază de la diagramă la diagramă (v. de exemplu diagramele $3a-h$). Numărul minim de vîrfuri este doi, astfel că puterea minimă cu care apare n în dezvoltarea (VII.184) este 1. Rearanjăm acum dezvoltarea (VII.184) grupînd termenii care conțin aceeași putere a lui n. De exemplu, termenii care conțin puterea întîi a lui n, trebuie să aibă două vîrfuri și un număr arbitrar de linii. Pentru două vîrfuri este necesar un singur număr b_s de multiplicitate a liniilor astfel că primul factor din termenii (VII.184) va fi $\frac{1}{b!}$, unde b reprezintă numărul de linii. Alegînd din integralele ireductibile, cu diferite numere de linii, pe cele cu două vîrfuri și sumîndu-le cu factorul $\frac{1}{b!}$ și ceilalți factori implicați în (VII.185) ($S(\Delta_b)$) și (VII.184), am obține următoarea serie scrisă simbolic și cu ajutorul integralelcr $J(\Delta_b)$

$$n\left\{\frac{1}{2!}(-\beta\lambda)\ \bigcirc\!\!-\!\!\bigcirc + \frac{1}{2!}\frac{1}{2!}(-\beta\lambda)^2\ \bigcirc\!\!\bigcirc + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2!}\frac{1}{3!}(-\beta\lambda)^3\ \bigcirc\!\!\bigcirc + \ldots\right\} = \frac{1}{2}nV^{-1}\int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \left[-\lambda\beta\, \bar{V}_{12} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2!}(-\lambda\beta)^2 \bar{V}_{12}^2 + \frac{1}{3!}(-\lambda\beta)^3 V_{12}^3 + \ldots\right] = \qquad \text{(VII.186)}$$

$$= \frac{1}{2}n\,V^{-1}\int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, [e^{-\beta\lambda V_{12}} - 1] = \frac{1}{2}nV^{-1}\int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \cdot f_{12}(\vec{r}_{12})$$

unde $f_{12}(r_{12})$ este funcția lui Mayer definită în (VII.13).

Să considerăm acum seria obținută prin sumarea termenilor proporționali cu n^2. În acest caz numărul vîrfurilor $p = 3$ și trebuie să sumăm contribuțiile diagramelor ireductibile cu trei vîrfuri și cel puțin trei linii. Acestea sînt, de exemplu, de forma [1]) (fig. VII.9):

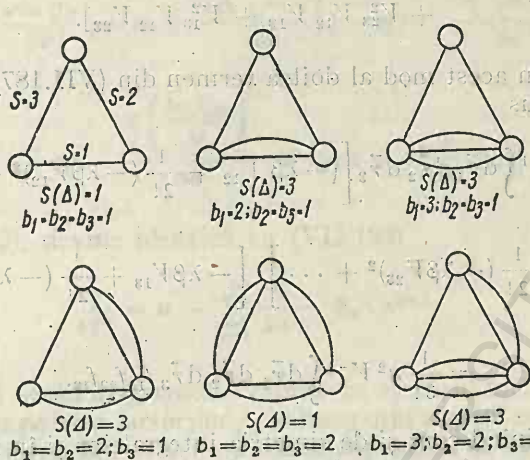


Fig. VII.9.

Ținînd cont de factorii din (VII.185 și 184) și procedînd ca mai înainte vom scrie

$$n^2 \left\{ \frac{1}{3!} (-\beta\lambda)^3 \; + \frac{1}{3!} \cdot \frac{3}{2!} (-\beta\lambda)^4 \; + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3!} \frac{3}{(2!)^2} (-\beta\lambda)^5 \; + \frac{1}{3!} \frac{1}{(2!)^3} (-\beta\lambda)^6 \; + \cdots \right\} =$$

$$= n^2 V^{-1} \int d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \, d\vec{r}_3 \left(\frac{1}{3!} (-\beta\lambda)^3 V_{12} V_{23} V_{13} + \frac{6}{4!} (-\beta\lambda)^4 V_{12}^2 V_{23} V_{13} + \right.$$

$$\left. + \frac{15}{5!} (-\beta\lambda)^5 V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13} + \frac{15}{6!} (-\beta\lambda)^6 V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13}^2 + \cdots \right) \quad \text{(VII.187)}$$

[1]) Reamintim că $S(\Delta)$ este numărul de indicieri distincte (care să conducă la integranzi diferiți) posibile pentru diagrama Δ cînd cei p indici disponibili pentru cele p vîrfuri sînt dați (fixați). De asemenea b_s din (VII.149) sînt multiplicitățile liniilor.

18—c. 297

Ținînd cont de simetria expresiilor, este evidentă egalitatea

$$3\int d_1\vec{r}\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3\, V_{12}^2 V_{23} V_{13} = \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3\, [V_{12}^2 V_{23} V_{13} + V_{23}^2 V_{12} V_{13} + V_{13}^2 V_{12} V_{23}]. \quad \text{(VII.188)}$$

Descompunînd în acest mod al doilea termen din (VII.187), se prefigurează următorul produs

$$\frac{1}{3!}\, n^2 V^{-1} \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 \left[(-\lambda\beta V_{12} + \frac{1}{2!}(-\lambda\beta V_{12})^2 + \cdots\right] \times$$

$$\times \left[-\lambda\beta V_{23} + \frac{1}{2!}(-\lambda\beta V_{23})^2 + \cdots\right] \cdot \left[-\lambda\beta V_{13} + \frac{1}{2!}(-\lambda\beta V_{13})^2 + \cdots\right] =$$

$$= \frac{1}{3!}\, n^2 V^{-1} \int d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 f_{12} f_{23} f_{13}. \quad \text{(VII.189)}$$

În general, ținînd cont și de simetria integralelor și în raport cu schimbarea indicilor, pentru termenul care adună contribuțiile ce conțin n^k, se poate scrie expresia

$$\frac{n}{(k+1)!}\, V^{-1} \sum \int \prod_{1 \leqslant i < j \leqslant k+1} \frac{(-\beta\lambda V_{ij})^{\nu_{ij}}}{\nu_{ij}!}\, d\vec{r}\, d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{k+1} \quad \text{(VII.190)}$$

unde sumarea se extinde la toate diagramele ireductibile indiciate distincte cu $k+1$ vîrfuri. [Prin această sumare se reproduce fiecare integrală neindiciată Δ de $S(\Delta)$ ori; astfel se explică prezența factorului $S(\Delta)$ în (VII.185) și absența lui în (VII.190).] Expresia (VII.190) se poate rescrie ca[1])

$$\frac{1}{(k+1)}\, \frac{n^k}{k!}\, V^{-1} \sum \int \prod_{(i<j)}^{k+1} \sum_{\nu_{ij}=1}^{\infty} \frac{(-\beta\lambda V_{ij})^{\nu_{ij}}\, d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{k+1}}{\nu_{ij}!} = \frac{n^k}{(k+1)}\, \beta_k \quad \text{(VII.191)}$$

unde prima sumă se extinde pe mulțimea diagramelor ireductibile simple[2]) cu $k+1$ vîrfuri, definite cu ajutorul funcțiilor lui Mayer f_{ij} (care sînt introduse prin sumele de după produs). În concluzie rezultă ((v. (VII.184)))

$$\frac{\ln Q_c}{N} = -\beta f_c(T, n) = \sum_{k=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{\beta_k}{k+1} \quad \text{(VII.192)}$$

---

[1]) Factorul V^{-1} dispare după efectuarea integralei în raport cu variabila vectorială liberă care rămîne din cele $k+1$ variabile vectoriale după trecerea în integrală la variabilele funcțiilor lui Mayer f_{ij}.

[2]) Amintim că diagramele simple aveau numai linii cu multiplicitate egală cu unitatea.

și ecuația de stare [1]) se exprimă imediat sub forma

$$\frac{p}{kT} = n + \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = n + \frac{\partial \left(\frac{\ln Q_N}{N}\right)}{\partial v} = n + \frac{\partial \left(\frac{\ln Q_N}{N}\right)}{\partial n}\frac{\partial N}{\partial v} = \tag{VII.193}$$

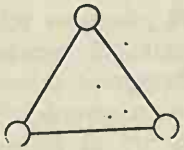
$$= n - \frac{\partial \left(\frac{\ln Q_N}{N}\right)}{\partial n} \cdot n^2 = n + n^2 \frac{\partial}{\partial n}(\beta f_c)$$

care, cu (VII.192), devine identică cu (VII.139)

$$\frac{p}{kT} = n - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k \cdot n^{k+1}. \tag{VII.194}$$

Dacă se compară acum diagramele definite cu ajutorul factorilor V_{ij} cu diagramele introduse pe baza factorilor f_{ij} la începutul acestui capitol, se remarcă cum prin rearanjarea dezvoltării cu cumulanți astfel ca să devină o dezvoltare virială, mai multor clase de diagrame ireductibile de tipul celui introdus în acest paragraf (diagrame care pot fi și nesimple, datorită puterilor arbitrare la care putea apare un potențial în dezvoltarea lui Q după puterile λ) le corespunde o singură diagramă ireductibilă simplă definită cu ajutorul funcțiilor f_{ij}. (Amintim că ultimele diagrame erau simple, deoarece, prin definiție

$$e^{-\beta \sum_{i,j} V_{ij}} = \prod_{(i<j)} e^{-\beta V_{ij}} \equiv \prod_{(i<j)} [1 + f_{ij}]$$

și termenii ce apăreau prin dezvoltarea ultimului produs nu puteau conține factorii f_{ij} la puteri superioare lui 1, toți acești factori din produs fiind diferiți între ei, ca și V_{ij} în suma de la primul exponent.) Astfel, de exemplu, claselor ce apar în (VII.186) li se asociază o singură diagramă conexă simplă și anume diagrama , iar claselor ce apar în (VII.187) li se asociază diagrama conexă simplă de forma  . Această core-

[1]) Funcția de partiție este $Z = Z_0 Q_N$ și $p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial(\ln Z_0 + \ln Q_N)}{\partial V}$ de unde rezultă $\frac{p}{kT} = n \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V}$.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

pondență poate fi extinsă pînă la reproducerea tuturor diagramelor (contribuțiilor) definite cu ajutorul funcțiilor lui Mayer. Această tehnică de substituire a sumei contribuțiilor de la o mulțime infinită de diagrame cu contribuția unei singure diagrame redefinite seamănă cu tehnica de renormare din teoria cuantică a cîmpului și va fi numită la fel. Subliniem că deși dezvoltările viriale se construiesc ca dezvoltări după puterile unui parametru definit de condițiile fizice exterioare în care se află sistemul de particule, coeficienții dezvoltării sînt exprimați cu ajutorul energiilor potențiale de interacție ale particulelor, ceea ce este în spiritul fizicii statistice. Acesta este tîlcul trecerii prin dezvoltarea după puterile parametrului λ pentru a ajunge la dezvoltări după puterile unor parametrii termodinamici cu valori mici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII.

TRANZIȚII DE FAZĂ

VIII.1. TRANZIȚII DE FAZĂ ÎN FLUIDE

Problema tranzițiilor de fază este una din cele mai importante probleme, nerezolvate încă satisfăcător, ale fizicii statistice. De exemplu nici una din teoriile clasice ale condensării gazului neideal nu demonstrează existența condensării deși există descrieri statistice ale acestui fenomen. De asemenea, ele nu conduc la o descriere consistentă a proprietăților materiei în vecinătatea punctelor critice. Nu este vorba aici numai de dificultățile de a rezolva modele cu interacții cît mai bine ajustate la cele reale, ci și de lipsa unor teorii generale statistice pentru unele proprietăți termodinamice comune și, în acest sens, generale. La nivel general teoretic, în fizica statistică a tranzițiilor de fază și a proprietăților critice se constată proprietăți de rupere a analiticității dependenței unor mărimi de altele și proprietăți de rupere a simetriei sistemelor, proprietăți nucleare în întreaga fizică contemporană și în special în fizica particulelor elementare. Să semnalăm aceste idei, descriind pe scurt calitativ, dar din punctul de vedere al structurii și interacției sistemelor, cîteva tranziții de fază. Dacă ne referim la procesul de lichefiere a gazelor neideale, putem pleca de la ecuația de stare $p = p(T, n)$ a acestor sisteme. Ecuația de stare a fost bine aproximată pe cale statistică în domeniul temperaturilor mari și al intensităților relativ mici, dar chiar în acest domeniu pot fi intuite unele procese. Să ne imaginăm comportarea gazului în cursul transformărilor izoterme. La temperaturi foarte înalte și densități extrem de mici presiunea crește liniar cu densitatea cu un coeficient unghiular proporțional cu T, conform ecuației de stare a gazului ideal. Odată cu creșterea densității moleculare n forțele de interacție dintre molecule (via termenii viriali de ordin superior) duc la proprietăți puțin diferite de cele ale gazului perfect.

Energia cinetică domină însă în raport cu energia potențială și proprietățile sînt foarte slab neideale, contribuțiile lui H^0 (VII.1) la aceste proprietăți fiind puternic dominante.

Reluînd transformările izoterme la temperaturi din ce în ce mai joase, ne așteptăm ca proprietățile neideale să devină din ce în ce mai evidente, în

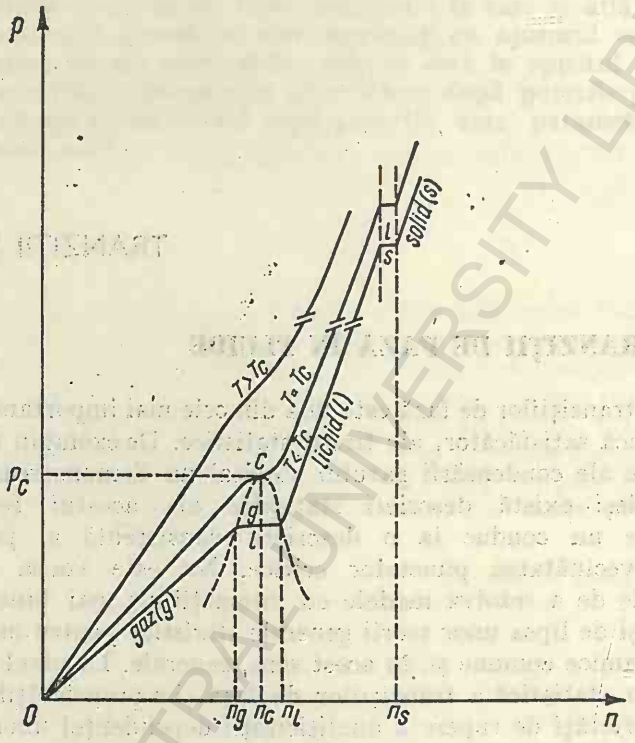


Fig. VIII.1.

condiții favorabile. Astfel, la densități mari forțele de atracție dintre molecule domină și presiunea gazului este mai scăzută decît cea a gazului perfect în aceleași condiții de temperatură și densitate. La densități mari forțele de respingere determină o mărire a presiunii în raport cu cea a gazului perfect. Abaterile de la legea liniară a gazului perfect pot fi intuite, în acest sens (v. fig. VIII.1)

La anumite valori ale temperaturii și ale densității (dintr-un domeniu foarte mic) forțele de atracție produc o micșorare atît de bruscă a presiunii încît, pînă la reluarea ramurii controlate de forțele de respingere, o porțiune extrem de mică a curbei $p = p(n)|_{T=\text{const}}$ devine aproape orizontală. Intuim existența unei temperaturi limită pentru care curba are, la valori determinate

ale presiunii și densității, un punct de inflexiune $C(p_c, n_c)|_{T_c} = C(p_c, n_c, T_c)$ pe care îl vom numi punct critic. În acest punct

$$\frac{\partial p(T, n)}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 p(T, n)}{\partial n^2} = 0 \tag{VIII.1}$$

și ne așteptăm deci ca unele mărimi și coeficienți termodinamici să aibă comportări speciale în vecinătatea acestuia. De exemplu coeficientul de compresibilitate izotermă

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = n^{-1}\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T \tag{VIII.2}$$

diverge în punctul critic. Stabilirea pe cale teoretică a caracterului singularităților din punctul critic este o altă problemă dificilă a fizicii statistice. De mărimea (VIII.2) depind fluctuațiile densității și deci acestea devin foarte mari și prin difuzia puternică a luminii (opalescența critică) putem sesiza direct stările critice și cele din imediatele lor vecinătăți. Pînă la coborîrea la temperatura critică, izotermele în coordonate p, n aveau o caracteristică generală: ele descriau o creștere a presiunii odată cu creșterea densității fazei omogene gazoase. Izotermele la temperaturi mai joase decît temperatura critică conțin un palier pe care presiunea rămîne constantă, în timp ce densitatea (medie) variază între limitele n_g și n_l. Descrierea aceasta este, într-o anumită măsură, incorectă deoarece începînd de la n_g creșterea densității medii este de fapt însoțită de o separare a sistemului în două faze omogene aflate în echilibru termodinamic atît timp cît p, n și T rămîn constante. Moleculele substanței trec de la o fază la alta, dar mecanismul agitației termice și al interacției moleculare în condițiile date controlează acest proces astfel încît echilibrul să se mențină între fracțiunile gazoasă și lichidă ale substanței pure în limita unor fluctuații prevăzute de fizica statistică. Micșorarea în continuare a densității medii înseamnă de fapt o micșorare a fracțiunii de substanță aflată în faza gazoasă și o mărire a fracțiunii din faza lichidă. Presiunea fazei gazoase rămîne în cursul acestui proces constantă datorită faptului că odată cu scăderea volumului scade corespunzător și numărul mediu al moleculelor aflate în faza gazoasă. La valoarea n_l a densității medii sistemul există numai în noua fază omogenă lichidă. Ramura izotermei corespunzătoare densităților mai mari decît densitatea n descrie variația presiunii în faza lichidă în funcție de densitate. În apropierea valorii n această ramură are o pantă mai mare decît cea a gazului (ideal) la aceeași temperatură noua structură moleculară (lichidă) existînd prin interacții moleculare la distanțe relativ mici. Totuși, la densități mari (și presiuni mari) panta ramurii se apropie de cea a gazului aflat la temperaturi superioare celei critice și la densități la fel de mari. Deosebirile, însă, par a se menține. Pe izotermele de sub temperatura critică, monotonia variației presiunii fazei lichide în funcție de variația densității poate fi din nou întreruptă, două faze, de data aceasta cea lichidă și cea

solidă cristalină [1], coexistînd la presiune constantă în timp ce densitatea variază de la n_l la n_s. Pe izotermele corespunzătoare temperaturilor superioare celei critice monotonia pare a se păstra. Pentru tranziția lichid-solid cristalin nu se poate vorbi de o temperatură critică ș.a.m.d. Toate aceste observații sugerează că la proprietățile termodinamice își aduc contribuția atît energiile cinetice cît și energiile de interacție ale moleculelor (sau componentelor lor), ceea ce era de așteptat din punctul de vedere al fizicii statistice. Indiscutabil că raportul dintre aceste energii hotărăște și semnificația temperaturii critice și, în general, a stării critice. Hamiltonianul conține o bogată informație despre sistemele statistice. Din păcate, aproximațiile făcute atît în hamiltonian cît și în mărimile exprimate cu ajutorul lui, și suficient de bune pentru descrierea unor proprietăți, sînt practic caricaturizante pentru descrierea altora. Prin aceasta nu vrem să înțelegem că aici e vorba numai de dificultăți tehnice pe fondul unor principii exhaustive.

Să remarcăm acum că pentru temperaturi mai mari decît temperatura critică, toate stările de echilibru, ca stări ale unei faze omogene, posedă o anumită simetrie, fiind invariante în raport cu translațiile spațiale. Sub temperatura critică sînt posibile stări în care această simetrie este ruptă. De exemplu, stările de echilibru gaz-lichid sînt stări de echilibru ale unui sistem, în ansamblu eterogen, nesimetrice în raport cu translațiile spațiale. Simetria acestor stări este mai mică decît a celor de la temperaturi superioare celei critice. Acestei ruperi [2] a simetriei i se poate asocia totdeauna anularea unui parametru (numit parametru de ordine) în starea critică

---

[1] Tranziția lichid-solid cristalin nu are un punct critic. Inexistența punctului critic în această tranziție nu a fost demonstrată pînă în prezent în cadrul teoriei statistice. (Stările solide amorfe pot fi considerate o stare nestabilă de lichid subrăcit.) Inexistența punctului critic în tranziția lichid-solid cristalin este justificată calitativ prin discontinuitatea ruperii simetriei în această tranziție. (Se știe că în cazul tranzițiilor cu punct critic este posibilă trecerea de la o fază la alta printr-o variație continuă a tuturor parametrilor. Traiectoria transformării trebuie numai să ocolească punctul critic fără a intersecta diagrama de echilibru a celor două faze. În cursul unei asemenea transformări omogenitatea sistemului se păstrează.) Indiscutabil, însă, că există proprietăți ale fazelor puternic dependente de simetriile lor; în funcție de natura ultimelor este posibil ca o trecere continuă de la unele proprietăți la altele să fie exclusă tocmai pentru că la nivel formal imaginea acestei treceri între simetrii nu poate fi realizată.

[2] Dacă simetria față de un grup de transformări este ruptă prin intermediul unui termen din hamiltonian (eventual de perturbație) neinvariant față de acest grup întreg, ne vom referi la o rupere intrinsecă a simetriei. Dacă anumite principii (variaționale, de echilibru, de stabilitate etc.) conduc la soluții cu o simetrie mai redusă decît cea a hamiltonianului, atunci ne vom referi la o rupere spontană a simetriei. În fizica statistică este considerat frecvent ultimul tip de rupere a simetriei. În fizica particulelor elementare și, în general, în întreaga fizică modernă, se operează cu ambele tipuri de ruperi ale simetriilor. Cea mai riguroasă tratare a simetriilor rupte spontan apare în teoria cuantică a cîmpurilor. Astfel, simetria ruptă spontan se definește aici, într-un formalism nelagrangean, ca o aplicație continuă asociată unui curent care se conservă, aplicație care nu este însă o simetrie a teoriei, în sensul că nu ea nu poate fi realizată cu ajutorul unor operatori unitari de tipul $\exp(iG\tau)$, unde G este operatorul generator definit cu ajutorul sarcinii formale corespunzătoare curentului conservat. În absența particulelor cu mase nule aplicația respectivă poate fi realizată cu ajutorul acestor operatori unitari și în acest sens ea este o simetrie a teoriei. Astfel în prezența bosonilor cu mase nule, degenerarea stării fundamentale este o condiție necesară pentru existența unei simetrii rupte spontan (teorema lui Goldstone).

și în celelalte stări la $T > T_c$, acest parametru avînd valori nenule în stările la $T < T_c$. În cazul tranziției gaz-lichid acest parametru este

$$\lambda \equiv n_l - n_g \tag{VIII.3}$$

unde n_l și n_g sînt densitățile fazei lichide respectiv gazoase aflate în echilibru. Din punct de vedere termodinamic, această rupere a simetriei e controlată de condițiile de echilibru (sau evoluție) și stabilitate. Variațiile parametrului de ordine (ca și condițiile de echilibru și stabilitate) sînt o imagine vagă, macroscopică a variației simetriei stărilor sistemului la nivel microscopic.

E de așteptat deci ca descrierea ruperii simetriei cu ajutorul parametrului de ordine să fie incompletă.

VIII.2. CONDENSAREA GAZULUI VAN DER WAALS

Una din cele mai utilizate ecuații fenomenologice din teoria termodinamică a gazului real și a condensării este ecuația van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \tag{VIII.4}$$

care în funcție de variabilele p, n, T se scrie sub forma

$$(p + an^2)\left(\frac{1}{n} - b\right) = kT \tag{VIII.5}$$

sau

$$p = \frac{nkT}{1 + nb} - an^2. \tag{VIII.5'}$$

În capitolul precedent am expus cîteva aproximații statistice ale acestei ecuații, subliniind posibilitățile fizicii statistice de a deduce ecuațiile de stare mai generale. Nu reluăm aici deducerea ecuației. Precizăm numai că parametrii a și b puteau fi evaluați pe baza potențialului de interacție biparticulă. Ecuațiile (VIII.5') și (VIII.1) permit atunci că exprimăm coordonatele punctului critic

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$n_c = \frac{1}{3}b \tag{VIII.6}$$

$$kT_c = \frac{8a}{27b}$$

relații ce subliniază încă odată exprimarea proprietăților critice ca proprietăți de relație dintre energia cinetică și energia potențială de interacție a particulelor gazului. Putem exprima atunci constantele a și b în funcție de parametrii critici și sîntem conduși în mod natural la o ecuație în mărimile reduse

$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \qquad \tilde{n} = \frac{n}{n_c}, \qquad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} \tag{VIII.7}$$

ecuație care nu conține explicit constante caracteristice ale sistemului, fiind valabilă pentru întreaga clasă de substanțe gaze reale van der Waals între ale căror stări se poate introduce o relație de echivalență pe baza valorilor luate de mărimile reduse. Ajungem astfel la legea stărilor corespondente, descrisă de ecuația

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{n}\tilde{T}}{3-\tilde{n}} - 3\tilde{n}^2. \tag{VIII.5''}$$

Un exemplu de lege mai generală a stărilor corespondente a fost exprimat cu ajutorul ecuației (VII.51) dedusă, de asemenea, pe cale statistică.

Este cunoscut faptul că ecuația van der Waals singură nu descrie corect (și nu implică) tranziția de fază gaz-lichid. Aceasta deoarece pentru tempe-

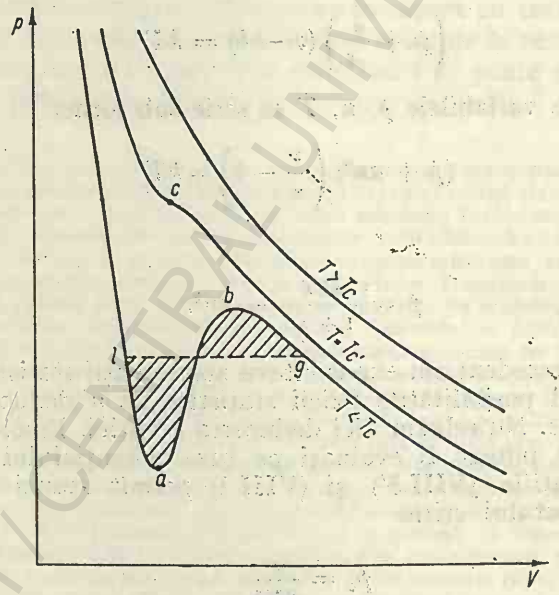


Fig. VIII.2.

raturi inferioare celei critice, pe izotermele $p = p(n)|_{T=const.}$ sau $p = p(V)|_{T=const.}$ apar stări de echilibru care nu satisfac condițiile de stabilitate.

În figura VIII.2. sînt reprezentate trei izoterme în coordonate (p, V) corespunzătoare unor temperaturi mai mare, egală respectiv mai mică decît T_c.

Din calcule sau direct din figură se observă că pe izoterma van der Waals cu $T < T_c$ există stări în care coeficientul de compresibilitate (VIII.2) este negativ. Este vorba de porțiunea *ab* pe care presiunea crește odată cu creșterea volumului. Or, condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic cer, în particular, ca acest coeficient să fie pozitiv [1]). Adaptarea ecuației van der Waals la descrierea lichefierii necesită o condiție suplimentară. Ea a fost dată de Maxwell care a arătat că pentru a descrie corect lichefierea gazului trebuie să se înlocuiască porțiunile cu maxim și minim, ale izotermelor van der Waals sub temperaturi critice, cu un segment orizontal dus astfel ca ariile hașurate pe figură să fie egale. Într-adevăr,

---

[1]) Cerînd ca în stările de echilibru energia internă $U = U(S\{, X\})$ și transformatele sale Legendre $\tilde{U}$ (potențialele termodinamice) să fie minime, adică

$$dU = 0,\ d^2U \equiv \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}\,dX_i\,dX_j > 0 \quad (X_0 = S) \tag{VIII.8}$$

$$d\tilde{U} = 0,\ d^2\tilde{U} > 0 \tag{VIII.9}$$

rezultă că matricea coeficienților

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_i\,\partial X_j} \equiv \frac{\partial P_i}{\partial X_j} \tag{VIII.10}$$

(unde $P_i \equiv \dfrac{\partial U}{\partial X}$ este parametrul intensiv conjugat cu parametrul extensiv X_i, în reprezentarea energetică) trebuie să fie pozitiv definită. Pe baza criteriului lui Sylvester rezultă atunci de asemenea că toți determinanții principali (definiți ca minori ai unuia sau mai multor elemente de pe diagonala principală a matricei) trebuie să fie pozitivi: vom exprima această condiție simbolic prin

$$\frac{\partial(T, P_1, \ldots)}{\partial(S, X_1, \ldots)} > 0. \tag{VIII.11}$$

Dacă ne referim la determinanții principali de ordinul întîi obținem

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} > 0; \tag{VIII.12}$$

dacă ne referim la cei de ordinul doi rezultă că jacobianul

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{X_j}\left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{X_i} - \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_{X_i}\left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i}\right)_{X_j} = \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, X_j)} > 0 \tag{VIII.13}$$

etc. Cu (VIII.12 și 13) rezultă de asemenea

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{P_j} = \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, P_j)} = \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, X_j)} \cdot \frac{\partial(X_i, X_j)}{\partial(X_i, P_j)} =$$

presupunînd că pe acest segment orizontal cele două faze gazoasă și lichidă sînt în echilibru, din condiția $T =$ constant rezultă $p \equiv p_{sat} =$ constant, iar din egalitatea potențialelor chimice rezultă

$$0 = \mu_g - \mu_l = \int_l^g \mathrm{d}\mu = \int_l^g v\mathrm{d}p \left(= \int_{v_l}^{v_g} v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \mathrm{d}v = pv \Big|_{v_l}^{v_g} - \int_{v_l}^{v_g} p\,\mathrm{d}v = \right.$$

$$\left. = p_{sat}(v_g - v_l) - \int_{v_l}^{v_g} p\,\mathrm{d}v \right) = 0 \qquad \text{(VIII.25)}$$

$$= \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{X_i} \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, X_j)} > 0 \qquad \text{(VIII.14)}$$

deci și $\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{P_j}$ este pozitiv. Mai mult, din relația

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{P_j} = \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, P_j)} = \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, X_j)} \frac{\partial(X_i, X_j)}{\partial(X_i, P_j)} = \left[\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} \times \right. \qquad \text{(VIII.14')}$$

$$\left. \times \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{X_i} - \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_{X_i} \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_i}\right)_{X_j}\right] \cdot \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{X_i} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} - \left[\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_{X_i}\right]^2 \Big/ \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{X_i}$$

rezultă, pe baza lui (VIII.12),

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{X_j} - \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_i}\right)_{P_j} > 0 \quad \text{etc.} \qquad \text{(VIII.15)}$$

Luînd, de exemplu, $X_i = V$ $(P_i = -p)$, $X_j = S$ $(P_j = T)$ se deduce din (VIII.12 și 15)

$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ sau, prin înmulțire cu V și inversare,

$$\chi_T > \chi_S > 0. \qquad \text{(VIII.16)}$$

Alegînd $X_i \equiv M$ $(P_i = H)$ și $X_j = S$ $(P_j = T)$ și ținînd cont de definițiile susceptibilităților izotermă și adiabatică

$$K_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T, \qquad K_S \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S, \qquad \text{(VIII.17)}$$

din (VIII.15) rezultă

$$K_T > K_S. \qquad \text{(VIII.18)}$$

Alegînd acum $X_i = S$, $(P_i = T)$, X_j oarecare

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{X_j} > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P_j} \qquad \text{(VIII.19)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ceea ce arată că valoarea lui p (identificată cu presiunea de echilibru gaz-lichid, adică presiunea vaporilor saturați) trebuie aleasă astfel ca cele două arii haşurate să fie egale. Remarcăm că acest rezultat se bazează pe presupunerea că pe segmentul considerat există două faze în echilibru. Forțăm în acest fel ecuația van der Waals să descrie și lichefierea.

Am insistat asupra acestui fapt pentru a evidenția faptul că o teorie statistică acceptabilă a lichefierii trebuie să obțină simultan și ecuația van der Waals (VIII.4 sau 5') și condiția lui Maxwell (VIII.25). Mai exact, vom cere ca

$$p = p_{\text{van der Waals}} : \begin{cases} \text{la } T > T_c \text{ pentru orice } n \\ \text{la } T < T_c \text{ pentru } n > n_l,\ n < n_g \end{cases} \tag{VIII.26}$$

și

$$p = p_{sat} \qquad \text{la } T < T_c \text{ pentru } n_g < n < n_l.$$

și cum $c_{X_j} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_j}$, $c_{P_j} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_j}$, obținem de asemenea

$$C_{P_j} > C_{X_j}. \tag{VIII.20}$$

În particular

$$C_p > C_V \tag{VIII.21}$$

și

$$C_H > C_M. \tag{VIII.22}$$

Toate aceste relații puteau fi obținute plecînd și de la inversul jacobianului $\frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(X_i, X_j)}$, adică de la $\frac{\partial(X_i, X_j)}{\partial(P_i, P_j)}$, care este de asemenea pozitiv, introdus în exprimarea derivatei $\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)$. Într-adevăr (v. și relația (VIII.14'))

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{X_j} = \frac{\partial(X_i, X_j)}{\partial(P_i, X_j)} = \frac{\partial(X_i, X_j)}{\partial(P_i, P_j)} \frac{\partial(P_i, P_j)}{\partial(P_i, X_j)} = \left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{P_j}\left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i} -\right.$$

$$\left. -\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j}\right)_{P_i}\left(\frac{\partial X_j}{\partial P_i}\right)_{P_j}\right]\left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{P_i} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{P_j} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j}\right)_{P_i} \Big/ \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i}. \tag{VIII.23}$$

[S-au folosit relațiile $\left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i}\left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{P_i} = 1$ și $\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j}\right)_{P_i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_i}\right)_{P_j}$.]

În altă formă

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P}\right)_{P_j} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j}\right)_{P_i}^2 \Big/ \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i}. \tag{VIII.24}$$

Precizăm că rezultatele obținute aici vizează sistemele fluide și din cele magnetice pe cele feromagnetice. Multe substanțe sînt diamagnetice; pentru acestea susceptibilitățile magnetice K sînt negative, magnetizarea scăzînd odată cu creșterea intensității cîmpului exterior.

Modele cu potențial efectiv. Generalizînd unele rezultate obținute pe un model unidimensional de către Kac, Uhlenbeck și Hemmer[1] (1963), van Kampen și apoi Lebowitz și Penrose (1966) au rezolvat pe cale statistică problema lichefierii gazului van der Waals, obținînd atît ecuația cu acest nume cît și condiția Maxwell. Kac, Uhlenbeck și Hemmer au îmbunătățit teoria van der Waals, considerînd-o ca un caz limită al teoriei cu un potențial cu rază infinită de acțiune, și anume cu potențial

$$V(r)_{KUH} = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -\varkappa e^{-\varkappa r}, & r > r_0. \end{cases} \qquad \text{(VII.27)}$$

În limita în care parametrul $\varkappa$ (al cărui invers definește raza de acțiune a potențialului) tinde către zero, potențialul își păstrează caracterul atractiv, raza lui de acțiune crește spre infinit în timp ce valoarea lui tinde către zero. În această limită se obțin ecuația van der Waals și condiția Maxwell. Potențialul $V(r)_{KUH}$ poate fi considerat și ca un potențial molecular efectiv : particulele se consideră independente una de alta și se mișcă într-un cîmp cu potențial efectiv V_{KUH}. Modelele cu potențiale sau cîmp molecular efectiv se bazează pe caracterul neunivoc al trecerii de la proprietățile statistice la proprietățile interacției dintre particule. În principiu , putem obține aceleași ecuații de stare în ipoteze diferite : că moleculele interacționează între ele într-un anumit mod, descris de potențialul de interacție biparticulă sau că moleculele sînt independente, dar se mișcă într-un cîmp potențial dat ale cărui proprietăți modelează mediat efectele vizate ale interacțiilor dintre particule și, de aceea, se numește efectiv. Ipoteza cîmpului molecular efectiv simplifică uneori calculele statistice, éle putîndu-se efectua în cadrul statisticii Boltzmann. Reif[2] obține ecuația van der Waals folosind un cîmp molecular cu un potențial simplu

$$V(r)_R = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ \bar{u}, & \text{în toate celelalte cazuri } (\bar{u} < 0). \end{cases} \qquad \text{(VIII.28)}$$

Forma de stare a celor N particule care se mișcă independent una de alta în cîmpul $V_R(r)$ este

$$Z = Z_1^N \sim \left\{ \int d\vec{p} \int d\vec{r} \exp\left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + V_R(r) \right) \right] \right\}^N \sim Z_{0_1}^N \cdot Q_1^N. \qquad \text{(VIII.29)}$$

În exprimarea presiunii nu-și aduce contribuția integrala după impulsuri Z_{01}, deoarece ea nu depinde de volum și

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z_1^N). \qquad \text{(VIII.30)}$$

Contribuția integralei uniparticulă din spațiul configurațiilor este, ținînd cont de forma lui $V_R(r)$, următoarea

$$Q_1 \sim V_{ex}\, e^{-\infty} + (V - V_{ex})\, e^{-\beta \bar{u}} \qquad \text{(VIII.31)}$$

[1] M. Kac, G. Uhlenbeck, P. Hemmer, J. Math. Phys. 4, 216 (1963).
[2] F. Reif este autorul unei relevante introduceri în fizica statistică : *Statistical Physics*, Berkeley Physics Course, vol. 5, Mc Graw-Hill., N.Y. (1967).

astfel că

$$p = kT\frac{\partial}{\partial V}(\ln Q_1^N) \approx NkT\frac{\partial}{\partial V}\{\ln(V - V_{ex}) - \beta\bar{u}\}. \qquad \text{(VIII.32)}$$

Fiind vorba de un potențial efectiv, volumul sferei dure de rază r_0 este acum nu volumul molecular, ci suma acestor volume. Astfel $V_{ex} \sim N$ și vom introduce parametrul $b \equiv V_{ex}/N$ cu dimensiunea volumului practic independent de volum. Energia medie potențială $\bar{u}$ a forțelor de atracție o putem considera proporțională cu densitatea moleculară $\bar{u} \sim -n = -N/V$ și introducem parametrul $a \equiv -\frac{\bar{u}}{n} = -\bar{u}\frac{V}{N}$, de asemenea practic independent de condițiile macroscopice. După substituirea lui V_{ex} și $\bar{u}$ în funcție de a și b în ultima expresie a presiunii, se obține ecuația van der Waals

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Soluția lui Lebowitz și Penrose[1]. Prezentăm în continuare soluția dată de Lebowitz și Penrose pentru problema van der Waals-Maxwell. Multe din tehnicile de rezolvare sînt asemănătoare cu cele care apar în §1, cap. VII (cu ocazia expunerii soluției lui Brout pentru problema van der Waals) și în paragraful următor.

Astfel, ca și în metoda lui Brout energia potențială de interacție biparticulă $V_{ij}(r_{ij})$ este exprimată ca suma a doi termeni, $V_{ij}^{SR}(r_{ij})$ și $V_{ij}^{a}(r_{ij})$ primul descriind interacția sferelor rigide, iar al doilea interacția (atractivă) la distanță; de asemenea în cursul demonstrației este folosită tehnica celulării folosită în demonstrațiile lui Lee și Young (VIII, §3). Mai exact vom presupune energia potențială de interacție biparticulă de forma

$$V(r) = V^{SD}(r) + V^{a}(r\,;\varkappa) \qquad \text{(VIII.33)}$$

unde, ca în modelul Kac-Uhlenbeck-Hemmer, V^a depinde de parametrul $\varkappa$ astfel

$$V^{a}(r\,;\varkappa) = \varkappa^{d}\,\varphi(\varkappa r) \qquad \text{(VIII.34)}$$

cu d — dimensiunea spațială a modelului. Se presupune că

$$\lim_{\varkappa\to 0} V^{a}(r\,;\varkappa) = 0 \text{ pentru orice } r \qquad \text{(VIII.35)}$$

și că

$$\alpha \equiv -\frac{1}{2}\int d\vec{r}\; V^{a}(\vec{r}\,;\varkappa) = -\frac{1}{2}\int d\vec{x}\;\varphi(x)\,;(\vec{x} = \varkappa\vec{r}) \qquad \text{(VIII.36)}$$

---

[1] J. Lebowitz, O. Penrose, J. Math. Phys., 7, 98 (1966).

este o constantă pozitivă. În aceste condiții se urmăresc limitări în ambele sensuri ale sumei de stare canonice $Z(T, V, N, \varkappa)$ și ale funcției lui Helmholtz $F(T, V, N, \varkappa)$, utilizînd tehnica celulării volumului V al unui domeniu spațial presupus de formă cubică. Se divide întîi V în cuburi cu laturile egale cu $s + t$, apoi simetric în interiorul fiecărui cub se construiește celula cubică cu laturile egale cu s. Astfel, înălțimea coridorului care separă aceste celule este t. Dacă M este numărul acestor celule atunci

$$V = M \cdot (s + t)^d. \tag{VIII.37}$$

Vom alege celularea astfel ca

$$d_0 \ll (s + t) \ll \varkappa^{-1} \ll V^{1/d}$$

$$d_0 < t \tag{VIII.38}$$

unde d_0 este diametrul sferelor rigide, iar $V^{1/d}$ este latura domeniului cubic în care sînt localizate particulele. ($\varkappa^{-1}$ definește, ca în (VIII.27) raza de acțiune a forțelor atractive.) Hamiltonianul sistemului are structura

$$H = H^0 + H' \tag{VIII.39}$$

unde H^0 este suma energiilor cinetice ale particulelor, iar

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}^{SD}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}^{a}(r_{ij}, \varkappa). \tag{VIII.40}$$

Pentru obținerea unei mărginiri inferioare a funcției de partiție vom trece la funcția de partiție netezită corespunzătoare configurațiilor în care coridorul nu este ocupat de particule. Notînd cu $\{N_j\}_{j=1:M}$ partiția lui N în celulele $\omega_j'(j = 1 : M)$ cu laturile s și ținînd cont de semnul negativ al termenilor $V_{ij}^{a}(r)$ rezultă succesiv minorarea

$$Z(T, V, n\,V; \varkappa) \equiv (N!)^{-1} \Lambda^{-dN} \int_V \cdots \int_V d\vec{r} \cdots d\vec{r}_N \exp(-\beta H') \geqslant$$

$$\geqslant (N!)\ \Lambda^{-dN} \sum_{\{N_j\}} \left(\frac{N!}{\prod_j N_j!} \right) \int_{\omega_1'} \cdots \int_{\omega_M'} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \exp(-\beta H') \geqslant$$

$$\geqslant \Lambda^{-dN} \left(\prod_j N_j! \right)^{-1} \int_{\omega_1'} \cdots \int_{\omega_M'} d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \exp(-\beta H') \tag{VIII.41}$$

(Integrala $\int_{\omega_j'}$ pe celula ω_j' este o integrală $N_j \cdot d$ — dimensională, în raport cu coordonatele celor N_j particule care ocupă celula; $\sum_{(N_j)}$ se extinde la toate configurațiile posibile cu $\Sigma N_j = N$.). Factorul Λ^{-dN} este contribuția integralelor în raport cu $\vec{p}_i$ din $\exp(-\beta H^0)$ și a factorilor suplimentari introduși în definiția lui Z. Ultima inegalitate se bazează pe reținerea unui singur termen din suma $\sum_{(N_j)}$ ai cărei termeni sînt pozitivi.

Separăm în H' (v. (VIII.40)) contribuția H_1' a interacțiilor dintre particulele aceleiași celule și contribuția H_2' a interacțiilor particulelor din celule diferite. Deoarece $d_0 < t$ rezultă că în H_2' își aduc contribuția doar potențialele atractive. Fie H'_{max} valoarea maximă a lui H_2'. Pe baza ultimei inegalități (VIII.41) rezultă atunci

$$Z \geqslant \prod_j [(N_j!)\, \Lambda^{-dN_j}] \int_{\omega_1'} \dots \int_{\omega_M'} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta H' - \beta H'_{max}) =$$

$$= [\prod_j Z(T, \omega', N_j; \varkappa)] \exp(-\beta H'_{max}) \qquad \text{(VIII.42)}$$

unde, evident, $Z(T, \omega', N_j; \varkappa)$ este funcția de partiție pentru subsistemul izolat al celor N_j particule din celula ω_j' cu volumul ω'. Introducînd notația

$$V_{max}(\vec{R}_i) \equiv \max_{\substack{\vec{r} \in \omega_i' \\ \vec{r}' \in \omega_j'}} (V(\vec{r} - \vec{r}'; \varkappa) \qquad \text{(VIII.43)}$$

cu $\vec{R}_{ij}$ vectorul de poziție al centrului lui ω_j în raport cu centrul lui ω_i este clar că

$$H_2' \leqslant \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} N_i\, N_j\, V_{max}(\vec{R}_{ij}) \qquad \text{(VIII.44)}$$

Ținînd cont acum de definiția funcției lui Helmholtz

$$F = -kT \ln Z$$

din (VIII. 42 și 44) se deduce o mărginire superioară pentru F

$$F(T, N; \varkappa) \leqslant \sum_j F(t, \omega', N_j; \varkappa) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} N_i\, N_j V_{max}(\vec{R}_{ij}). \qquad \text{(VIII.45)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

Alegînd partiția $\{N_j\}$ cu

$$N_j = \frac{N}{M} = n(s+t)^d \tag{VIII.46}$$

unde n este densitatea moleculară, se obține, de asemenea

$$V^{-1}F(T, V, nV; \varkappa) \leqslant MV^{-1}F(T, \omega', n(s+t)^d; \varkappa) +$$

$$+ \frac{1}{2} n^2 (s+t)^{2d} V^{-1} \sum_{i \neq j} V_{max}(\vec{R}_{ij}). \tag{VIII.47}$$

Vom trece acum la limitele termodinamică ($V \to \infty$), van der Waals ($\varkappa \to 0$) și $s \to \infty$; ultima limită este necesară pentru eliminarea dependenței rezultatelor de dimensiunile celulelor și pentru a elimina și contribuția coridorului vom presupune că

$$\lim_{s \to \infty} \frac{t}{s} = 0. \tag{VIII.48}$$

Ordinea în care se efectuează aceste limite este chiar cea indicată mai sus și ea corespunde condițiilor (VIII.38). Observînd că ultima sumă din (VII.47) conține M subsume cu i fixat și j parcurgînd celelalte celule ($j \neq i$) se deduce

$$\lim_{V \to \infty} [V^{-1}(s+t)^d] \sum_{i \neq j} V_{max}(\vec{R}_{ij}) = \lim_{V \to \infty} M^{-1} \sum_{i \neq j} V_{max}(\vec{R}_{ij}) =$$

$$= \sum_{\vec{R}}{}' V_{max}(\vec{R}) \tag{VIII.49}$$

ultima sumă extinzîndu-se la toți vectorii $\vec{R}$ ai rețelei formate de centrele celulelor, cu excepția lui $\vec{R} = 0$.

În limita termodinamică $V \to \infty$, (VIII.49) capătă deci forma

$$f(T, n; \varkappa) \leqslant (s+t)^{-d} F(T, \omega', n\ (s+t)^d; \varkappa) + \frac{1}{2} n^2 (s+t)^d \times$$

$$\times \sum_{\vec{R}} V'_{max}(\vec{R}) \tag{VIII.50}$$

unde f este funcția Helmholtz a unității de volum.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, pe baza definiției (VIII.43) rezultă

$$(s+t)^d \sum_{\vec{R}}{}' V_{max}(\vec{R}) = (s+t)^d \sum_j{}' \max_{\substack{\vec{r}\in\omega_i' \\ \vec{r}'\in\omega_j'}} V(\vec{r}-\vec{r}';\varkappa) =$$

$$= (s+t)^d \sum_j{}' \varkappa^d \max_{\substack{\vec{r}\in\omega_i' \\ \vec{r}'\in\omega_j'}} (\varphi(\varkappa|\vec{r}-\vec{r}'|) =$$

$$= 2^{-d} \sum_j{}' [2(s+t)\varkappa)]^d \max_{\substack{\vec{r}\in\omega_i' \\ \vec{r}'\in\omega_j'}} \varphi(\varkappa|\vec{r}-\vec{r}'|) = \tag{VIII.51}$$

$$= 2^{-d} \sum_{\vec{n}}{}' \Delta \max_{\vec{x}\in\Delta_{\vec{n}}} \varphi(\vec{x})$$

unde $\sum_{\vec{n}}{}'$ înseamnă sumarea după toți vectorii $\vec{n}$ nenuli cu coordonate numere întregi, iar $\Delta_{\vec{n}}$ este cubul cu laturile egale cu $2(s+t)\varkappa$ (și deci cu volumul $\Delta \equiv [2(s+t)\varkappa]^d$) și cu centrul în vîrful lui $\vec{n}$.

Trecînd acum la limita van der Waals, $\varkappa \to 0^+$, laturile cuburilor tind către zero și ținînd cont de definiția integralei Riemann, suma (VIII.51) trece în integrala

$$\lim (s+t)^d \sum_{\vec{R}}{}' V_{max}(\vec{R}) = \int d\vec{x}\, \varphi(x) = -2\alpha. \tag{VIII.52}$$

Luînd acum limita van der Waals în (VIII.50) la volum ω' fixat, se obține

$$f(T, n; 0^+) \leqslant (s+t)^{-d} F^{SD}(T, \omega', n(s+t)^d) - n^2\alpha. \tag{VIII.53}$$

În sfîrșit, limita $s \to \infty$, în relația anterioară, înseamnă

$$f(T, n; 0^+) \leqslant f^{SD}(T, n) - n^2\alpha. \tag{VIII.54}$$

Se poate argumenta simplu că în condiții destul de generale funcția Helmholtz f (densitatea de energie liberă) este o funcție convexă în raport cu densitatea de particule n. Într-adevăr, separăm volumul V ocupat de cele N particule în două domenii de volume V_1 și V_2 separate de un coridor de adîncime cel puțin egală cu diametrul sferelor dure. În consecință

$$V < V_1 + V_2.$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru această celulare, definim funcția de partiție canonică netezită $Z(T, V_1, V_2, N)$ (fără particule în coridor) luînd suma contribuțiilor tuturor configurațiilor $\{N_1, N_2\}$ $(N_1 + N_1 = N)$. Ținînd cont de semnul pozitiv al integrandului și de distribuția aleasă, sînt evidente inegalitățile

$$Z(T, V, N) \geqslant Z(T, V_1, V_2, N) = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \sum_{N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \times$$

$$\times \int_{V_1} d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_{N_1} \int_{V_2} d\vec{r}_{N_1+1} \ldots d\vec{r}_N \cdot \exp[-\beta H'_{N_1N_1} -$$

$$- \beta H'_{N_2N_2} - \beta H'_{N_1N_2}] \geqslant \frac{\Lambda^{-3(N_1+N_2)}}{(N_1+N_2)!\, N_1!\, N_2!} (N_1+N_2)! \times \qquad \text{(VIII.55)}$$

$$\times \int d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_{N_1} \int d\vec{r}_{N_1+1} \ldots d\vec{r}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'_{N_1N_2} - \beta H'_{N_2N_2}] =$$

$$= Z(T, V_1, N_1) \cdot Z(T, V_2, N_2).$$

Inegalitatea stabilită implică

$$\frac{F(T, V, nV)}{V} \leqslant \frac{V_1}{V} \frac{F(T, V_1, n_1V_1)}{V_1} + \frac{V_2}{V} \frac{F(T, V, n_2V_2)}{V_2} \qquad \text{(VIII.56)}$$

și extinzînd divizarea volumului V în m subdomenii separate de coridor se deduce în același mod inegalitatea

$$\frac{F(T, V, nV)}{V} \leqslant \sum_{j=1}^{m} \frac{V_j}{V} \frac{F(T, V_j, n_j V_j)}{V_j}. \qquad \text{(VIII.57)}$$

Realizînd celulări cubice succesive din ce în ce mai grosiere, astfel ca laturile celulelor succesive să fie corelate prin

$$s_{k+1} = 2s_k + t \qquad \text{(VIII.58}$$

cu $t > d_0$ constatăm că noua celulare $(k+1)$ reunește într-o celulă $2^3 = 8$ celule cu laturile s_k plus coridoarele dintre ele. Presupunînd că particulele N_{k+1} se distribuie uniform în cele opt celule $(N_{k+1}=8N_k)$ și coridorul este neocupat, din (VIII.57) rezultă

$$\frac{F[(S_{k+1}+t)^3, N_{k+1}]}{(s_{k+1}+t)^3} \leqslant \sum_{j=1}^{8} \frac{(s_k+t)^3}{(s_{k+1}+t)^3} \frac{F[(s_k+t)^3, N_k^{(i)}]}{(s_k+t)^3} =$$

$$= 8 \frac{(s_k+t)^3}{(2s_k+2t)^3} \frac{F([(s_k+t)^3, N_k]}{(s_k+t)^3} \qquad \text{(VIII.59)}$$

deci

$$\frac{F(T, V_{k+1}, nV_{k+1})}{V_{k+1}} \leqslant \frac{F(T, V_k, nV_k)}{V_k} . \qquad \text{(VIII.60)}$$

Dacă particulele N_{k+1} sînt distribuite inegal în celulele mai mici, de exemplu dacă în patru celule se află N_{1k} particule iar în celelalte patru — N_{2k} particule și trecem la limita termodinamică în inegalitatea (VIII. 60) se deduce simplu inegalitatea

$$f\left(T, \frac{1}{2} n_1 + \frac{1}{2} n_2\right) \leqslant \frac{1}{2} f(T, n_1) + \frac{1}{2} f(T, n_2) \qquad \text{(VIII.61)}$$

sau mai general

$$f(T, \sum \eta_i n_i) \leqslant \sum_i \eta_i f(T, n_i) \quad (\sum_i \eta_i = 1) \qquad \text{(VIII.62)}$$

ceea ce înseamnă că f este o funcție convexă de densitate. (Limita termodinamică are sens pentru că relația (VIII.60) ne asigură de existența unei limite finite pentru $V^{-1}F(T, V, nV)$, cînd $V \to \infty$; într-adevăr, se poate arăta, cu restricții minime impuse potențialului de interacție, că $V^{-1}F$ este mărginită inferior de o mărime independentă de volum).

Dacă ținem cont că se poate demonstra și relația

$$\lim_{n \to 0} f(T, n) = 0 \qquad \text{(VIII.63)}$$

atunci, luînd în (VIII.61) $n_1 = 0, n_2 = n, \eta_2 = \eta \leqslant 1$, se obține

$$f(T, \eta n) \leqslant \eta f(T, n) ; \quad \frac{f(T, \eta n)}{\eta} \leqslant f(T, n). \qquad \text{(VIII.64)}$$

Pentru energia liberă per particulă $\tilde{f} = \frac{f}{n}$, prin împărțirea relației anterioare cu n și introducerea variabilelor

$$v \equiv n^{-1}, \; v' \equiv (\eta n)^{-1} \geqslant v, \text{ se obține}$$

$$\tilde{f}(T, v') \leqslant \tilde{f}(T, v) \text{ dacă } v' \geqslant v \qquad \text{(VIII.65)}$$

ceea ce înseamnă că energia liberă per particulă este o funcție monoton descrescătoare de v sau V. Ultima proprietate asigură existența presiunii $\left[\text{a derivatei} - \frac{\partial \tilde{f}(T, v)}{\partial v} \equiv p(T, v)\right]$, semnul ei pozitiv și faptul că e funcție

monotonă necrescătoare de v. Ultima implică, la rîndul ei, că inversul compresibilității este o funcție nenegativă

$$\chi_T^{-1} \equiv -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \geqslant 0. \tag{VIII.66}$$

Putem afirma deci că proprietatea de convexitate a lui f în raport cu n asigură satisfacerea ultimei condiții de stabilitate termodinamică.

Revenind acum la relația (VIII.54) constatăm că f^{SD}, f și $n^2\alpha$ ($\alpha>0$) sînt funcții convexe de n. Totuși, membrul drept al acestei relații, care este o diferență de funcții convexe, nu este neapărat o funcție convexă. Definim acoperirea convexă a unei funcții oarecare $g(x)$ ca funcția maximală care este convexă și nu depășește $g(x)$, adică

$$\text{a.c. } \{f(x)\} \equiv \max G(x) \tag{VIII.67}$$

unde $G(x)$ este o funcție convexă cu proprietatea

$$G(x) \leqslant f(x). \tag{VIII.68}$$

Inegalitatea (VIII.54) se păstrează dacă se iau în ambii membrii acoperirile convexe, deci

$$\text{a.c. } \{f(T, n; 0^+)\} = f(T, n; 0^+) \leqslant \text{a.c. } \{f^{SD}(T, n) - n^2\alpha\}. \tag{VIII.69}$$

În realitate în ultima relație se realizează egalitatea. Într-adevăr, se poate stabili și o mărginire inferioară pentru densitatea de energie liberă dacă partiția $\{N_i\}_{i=1:M}$, $(\Sigma N_i = N)$ se face în celulele cubice cu laturile $s + t$ și volum ω, renunțînd la restricția de golire a coridorului.

Funcția $Z(T, V, N; \varkappa)$ este obținută ca suma funcțiilor de partiție pentru toate configurațiile N și se deduce simplu inegalitatea

$$Z(T, V, N; \varkappa) = \sum_{\{N_i\}} Z(N_1, \ldots, N_M) \leqslant \frac{(N+M-1)}{N!\,(M-1)!} \max_{\{N_i\}} Z(\{N_i\}). \tag{VIII.70}$$

Descompunînd energia de interacție astfel

$$H' = H_1'^{SD} + H_2'^{SD} + H_a' \tag{VIII.71}$$

unde $H_1'^{SD}$ și $H_2'^{SD}$ sînt sumele energiilor de interacție a sferelor dure care se află în cadrul aceleiași celule, respectiv în celule diferite, iar H_a' este hamiltonianul forțelor atractive, se pot stabili mărginirile

$$Z(\{N_i\}) \leqslant \{\prod_i Z^{SD}(\omega, N_i)\} \exp\left[-\beta H_{2_{min}}'^{SD} - \beta H_{a_{min}}'\right]$$

$$f(T, n; 0^+) \geqslant \text{a.c. } \{f^{SD}(n) - \alpha n^2\}. \tag{VIII.72}$$

Expresia

$$f(T, n; 0^+) = \text{a.c. } \{f^{SD}(n) - \alpha n^2)\} \tag{VIII.73}$$

a densității de energie liberă conduce la ecuația van der Waals-Maxwell (VIII.26).

Presiunea poate fi exprimată și în limita $\chi \to 0$ cu ajutorul lui $f(T, n)$ astfel

$$p(n) = n^2 \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial n}\right) = n^2 \frac{\partial}{\partial n} [n^{-1} f(T, n)] = n \frac{\partial f}{\partial n} - f. \tag{VIII.74}$$

Ultima ecuație are o interpretare geometrică simplă, $p(n)$ fiind tocmai ordonata Y cu semn schimbat a punctului de intersecție al tangentei la curba $y = f(n)$ în punctul n și axa Oy. Într-adevăr,

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{f(n) - Y}{n - 0} \tag{VIII.75}$$

$$-Y = n \frac{\partial f}{\partial n} - f. \tag{VIII.75'}$$

Pentru temperaturile pentru care $f^{SR} - \alpha n^2$ este convexă, adică pentru $T > T_c$, rezultă direct

$$p = \left(n \frac{\partial}{\partial n} - 1\right) f^{SR} - \alpha n^2 = p^{SR} - \alpha n^2. \tag{VIII.76}$$

La temperaturile pentru care graficul funcției $f^{SR} - \alpha n^2$ are o porțiune concavă construim acoperirea convexă a acesteia substituind porțiunea concavă cu segmentul tangent la curbă în cele două puncte n_g și n_l (fig. VIII.3). Este clar că în domeniul $[n_g, n_l]$ presiunea este constantă și egală cu $p_{sat} = \left(n \frac{\partial}{\partial n} - 1\right) f^{SD} - \alpha n^2 \Big|_{n=n_g, n_l}$. De asemenea, potențialul chimic

$$\mu = \frac{\partial f}{\partial n} = n^{-1}[f + p] \tag{VIII.77}$$

este constant în acest domeniu și n_g, n_l sînt densitățile celor două faze gazoasă și lichidă care coexistă în echilibru în domeniul considerat.

Evident, aceste proprietăți conduc și la regula Maxwell. Identificînd (VIII.76) cu presiunea gazului van der Waals, p, iar $\left[n \frac{df}{dn} - f\right]_{n_g, n_l}$ cu

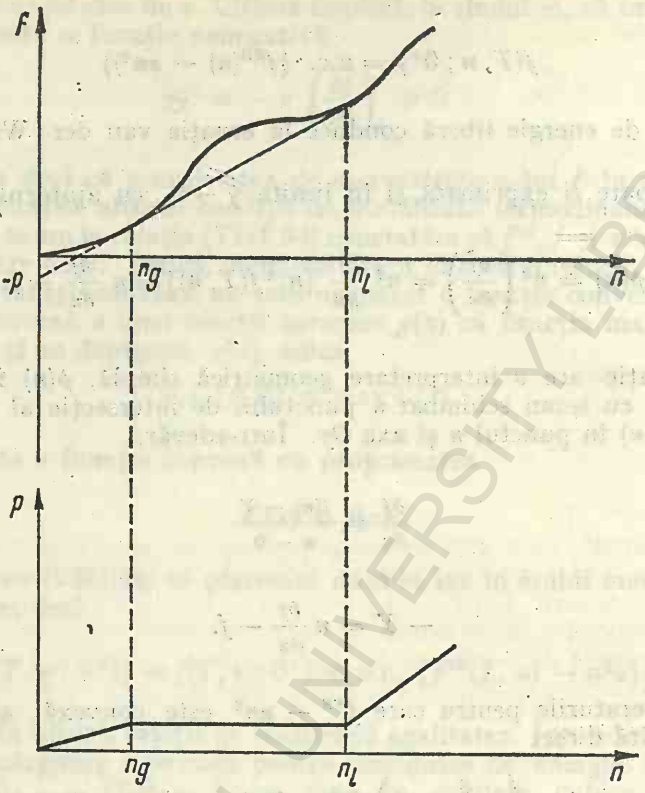


Fig. VIII.3

presiunea vaporilor saturanți p_{sat} rezultă direct regula lui Maxwell

$$\int p\,\mathrm{d}v - \int p_{sat}\,\mathrm{d}v = \int_{n_g}^{n_l}\left[\left(n\frac{\partial}{\partial n} - 1\right)f^{SD} - \alpha n^2\right]\mathrm{d}n^{-1} -$$

$$- p_{sat}(v_l - v_g) = -\int_{n_g}^{n_l}\left[\frac{}{\partial n}\left(\frac{f^{SD}}{n}\right) - \alpha\right]\mathrm{d}n -$$

$$- p_{sat}\left(\frac{1}{n_l} - \frac{1}{n_g}\right) = \frac{f^{SD}}{n}\Bigg|_{n_l}^{n_g} - \alpha n\Bigg|_{n_l}^{n_g} -$$

$$- \frac{1}{n_l}\left[n_l\frac{\partial f^{SD}(n_l)}{\partial n} - f^{SD}(n_l) - \alpha n_l^2\right] + \frac{1}{n_g}\left[n_g\frac{\partial f^{SD}(n_g)}{\partial n} -\right.$$

$$\left. - f^{SD}(n_g) - \alpha n_g^2\right] = \frac{\partial f^{SD}(n_g)}{\partial n} - \frac{\partial f^{SD}(n_l)}{\partial n} - 2\alpha n_g + 2\alpha n_l =$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n}(f^{SD} - \alpha n^2)\right]_{n_l}^{n_g} = \frac{\partial f}{\partial n}\Bigg|_{n_l}^{n_g} = 0.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Stări metastabile. O altă problemă strîns legată de cea a tranzițiilor de fază este problema strărilor metastabile în raport cu tranzițiile de fază de speța 1 (discontinue). Asemenea stări sînt create în camerele Wilson și camerele cu bule precum și în instalațiile energetice care sînt sediul unor puternice impulsuri energetice.

Se știe că gazul poate exista în starea instabilă de vapori subrăciți (cu valori ale parametrilor corespunzătoare domeniului de stabilitate al fazei lichide, adică după traversarea diagramei de echilibru $\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p)$ vapori-lichid de la domeniul fazei gazoase spre domeniul fazei lichide). Analog, lichidul poate exista în faza metastabilă de lichidsupraîncălzit. De asemenea, la răcirea lichidelor poate apare starea metastabilă (în domeniul stărilor stabile ale fazei cristaline) de lichid subrăcit. Stările metastabile se definesc ca stări de stabilitate relativă, nu absolută, în ele potențialele atingîndu-și un extremum relativ [1]). Stările metastabile au numeroase proprietăți limită, neîntîlnite în alte stări, a căror descriere statistică prezintă un interes special. Astfel, în stările metastabile apar fluctuații mari ale mărimilor termodinamice, se dezvoltă pînă la anumite bariere (statistice) germenii noii faze. În plus, stările metastabile sînt stări inițiale ale unor procese violente de neechilibru și de transport. Proprietățile stărilor critice și cele ale stărilor metastabile nu sînt, astfel, disjuncte. De altfel, se știe că în cazul tranziției gaz-lichid punctul critic este punctul de atingere dintre varietatea limită a stabilității absolute a fazei (descrisă de egalitatea potențialelor chimice ale celor două faze omogene, adică de intersecția celor două suprafețe $\mu_g = \mu_g(p, T)$, $\mu_l = \mu_l(p, T)$) și varietatea limită a stabilității în raport cu perturbațiile externe (descrisă de anularea determinantului de stabilitate), care separă stările stabile și nestabile ale fazei omogene. Între aceste două varietăți sînt situate pe suprafața reprezentată de ecuația de stare $p = p\,(T, v)$ stările metastabile. Punctul critic reprezintă singurul

---

[1]) Atingerea extremumului absolut este împiedicată în cazul stărilor metastabile ale vaporilor și lichidului de contribuția păturilor superficiale care fac ca dezvoltarea germenilor noii faze (bule de vapori sau picături de lichid) pînă la dimensiunile critice să implice o variație a potențialului în sens opus celui necesar pentru atingerea extremului absolut și deci în sens opus condițiilor de stabilitate. Situația e asemănătoare cu cea care apare în mecanică cînd trecerea de la un minim la altul al energiei potențiale e împiedicată de bariera de potențial.

Dacă introducem în energia liberă F termenul de suprafață, atunci F nu mai este riguros aditivă în raport cu cele două faze, lichidă și gazoasă, avînd exprimarea $F = N_1 f_1 + N_2 f_2 + \alpha \cdot \Sigma$, unde f_i și N_i sînt energiile libere molare (sau moleculare) respectiv numerele de moli (molecule) din cele două faze, iar Σ și α sînt aria suprafeței de separare a celor două faze respectiv coeficientul de tensiune superficială. Termenul de suprafață este neglijabil cînd masele din cele două faze în contact sînt mari, deoarece masa din stratul superficial e proporțională cu pătratul dimensiunii liniare a sistemului și nu cu cubul ei așa cum este masa care își aduce contribuția în termenii de volum. La inițierea tranziției de fază apar germenii noii faze (bule de vapori sau picături fine), făcînd ca o mare parte din substanță să se afle în straturi superficiale și termenul de suprafață să aibă o contribuție substanțială. Dezvoltarea germenilor noii faze este împiedicată datorită faptului că micșorarea energiei libere prin trecerea substanței din prima fază în a doua (alegem $\mu_1 > \mu_2$) este depășită de mărirea ei prin intermediul termenului superficial la care își aduc contribuția păturile numeroșilor germeni care se dezvoltă acum cu volum comparabil cu cel al păturilor. Prima fază devine astfel metastabilă deoarece chiar dacă prin tranziție se produce o micșorare a energiei libere, stadiul inițial al tranziției implică o creștere a lui F. În prezența unor impurități etc. dimensiunile critice ale germenilor sînt depășite de la bun început.

punct de trecere directă de pe o varietate pe alta. La traversarea diagramelor de echilibru al celor două gaze criteriile de stabilitate sînt cu atît mai puțin neîndeplinite cu cît sîntem mai aproape de punctul critic, în el ajungîndu-se la situația în care cele două faze coexistă ca un sistem omogen.

În figurile VIII.4 *a*, *b* sînt reprezentate secțiuni cu planele $T = \text{const}$, respectiv $p = \text{const}$. ale suprafețelor

$$\mu_g = \mu_g(p, T) \quad \text{și} \quad \mu_l = \mu_l(p, T). \tag{VIII.78}$$

Intersecția celor două suprafețe, adică curba

$$\mu_g(p, T) = \mu_l(p, T) \tag{VIII.79}$$

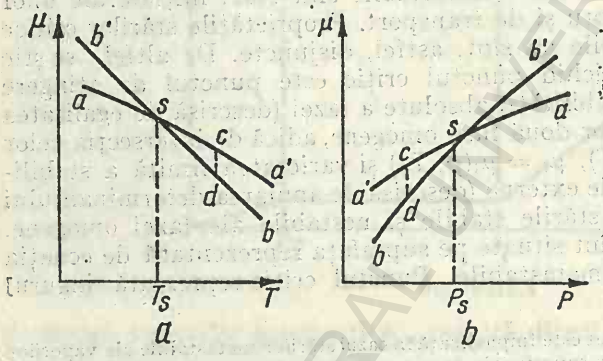


Fig. VIII.4

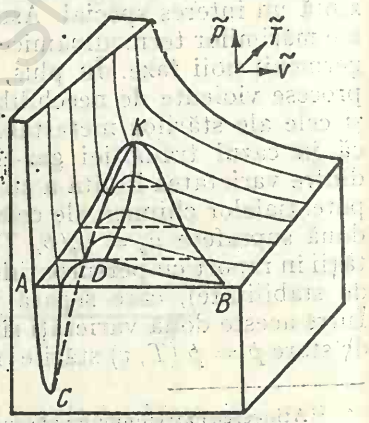


Fig. VIII.5

este varietatea limită a stabilității absolute a fazelor. (Denumirea are în vedere faptul că egalizarea potențialelor chimice pe de o parte și a presiunilor pe de altă parte implică o rază foarte mare de curbură (mai mare decît cea critică) pentru suprafața de separare a celor două faze ceea ce înseamnă acceptarea dezvoltării nelimitate a germenilor noii faze). Domeniul *sa* este domeniul lichidului stabil iar *sa'* al lichidului metastabil sau nestabil. Analog, *bs* este domeniul stabilității gazului iar *sb'* corespunde vaporilor suprasaturanți. În *c* starea de lichid (supraîncălzit) este metastabilă ($\mu_c > \mu_d$) în raport cu perturbațiile care tind să mărească masa vaporilor din sistem. Punctul *s* este intersecția planelor considerate cu diagrama de stare (VIII.79), adică cu limita de stabilitate a fazelor.

În figura VIII.5 limita de stabilitate absolută a fazelor este curba *AKB* care unește extremitățile palierelor de lichefiere construite pe baza regulii lui Maxwell. Curba *CKD* este granița de stabilitate a fazelor omogene în

raport cu orice perturbație exterioară. Pe această graniță determinantul de stabilitate al matricei

$$M = \begin{pmatrix} u_{ss} & u_{sv} \\ u_{sv} & u_{vv} \end{pmatrix} \qquad \text{(VIII.80)}$$

construită cu ajutorul derivatelor de ordinul doi ale energiei interne, se anulează împreună cu $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = -\det M \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s ; \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \det M \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$.

Domeniul de stabilitate corespunde condiției $du = 0$

$$\det M = u_{ss} u_{vv} - u_{sv}^2 > 0$$

$$u_{ss} = T/c_V > 0 \qquad \text{(VIII.80')}$$

$$u_{vv} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = (v\,\chi_s)^{-1} > 0$$

adică minimului energiei interne.

Stările pentru care $\det M < 0$ nu se realizează prin procese cvasistatice și ocupă pe suprafața din figura VIII.5 o regiune interzisă, care se comprimă odată cu apropierea de punctul critic K. Punctul critic aparține ambelor varietăți AKB și CKB și această proprietate a stării critice este extrem de importantă din punctul de vedere al experiențelor cu faze metastabile, deoarece este extrem de dificil de atins limita de stabilitate CKD prin traversarea domeniului fazelor metastabile situate între curbele CKD și AKB. Tocmai existența unui domeniu de stări metastabile ale fazelor omogene în interiorul lui CKD face posibilă coexistența fazelor diferite și producerea tranziției de fază de speța întîi. Observăm din figură că punctul critic este singura „poartă" dinspre domeniul stărilor stabile spre limita de stabilitate CKD. În punctul critic se anulează atît $\det M$ cît și diferențiala sa. Anularea în punctul critic al tranziției lichid-gaz a parametrului de ordine $\lambda \equiv n_l - n_g$, a căldurii latente de vaporizare (deci, și a saltului entropiei) și a altor mărimi, sugerează o interpretare a acestei tranziții (în punctul critic numai) ca o tranziție continuă (de speța a doua).

VIII.3. TEORIA LUI LEE ȘI YANG[1]

Într-o formă mai generală tranzițiile de fază au fost descrise cu ajutorul ruperii proprietăților de analiticitate ale funcțiilor termodinamice, rupere care apare în limita termodinamică.

Prima teorie analitică a tranzițiilor de fază a fost dată de Mayer (1938) care a descris condensarea gazului real prin apariția unui punct de neanaliti-

[1] C. N. Yang, T. D. Lee, Phys. Rev, **87**, 404 (1952)

citate în funcția $\Sigma z^l b_l$ odată cu creșterea lui z începînd de la valori nule.

Teoria lui Mayer nu demonstrează existența punctului de neanaliticitate, de condensare.

Din ecuația (VII.125) a lui Mayer (sau din (VII.100)) $n = \frac{1}{v} = \Sigma l b_l z^l$ se observă că, cel puțin pentru valori mici ale lui z și n, creșterea uneia implică creșterea celeilalte.

Born și Fuks, Kahn și Uhlenbeck etc. au dezvoltat teorii similare, cu aceleași limite, nedemonstrînd existența punctelor de neanaliticitate. Cea mai perfecționată din teoriile analitice ale tranzițiilor de fază este teoria lui Lee și Yang. Deși nici această teorie nu demonstrează existența condensării ea stabilește unele proprietăți analitice fundamentale ale funcției $V^{-1} \ln \Xi$, în limita termodinamică. În acest paragraf sînt expuse metodele și rezultatele cele mai importante ale acestei teorii. Metodele dezvoltate aici au fost ulterior folosite în analiza multor modele statistice.

Am văzut în VII, §3 (VII.111) că suma de stare macrocanonică avea exprimarea formală

$$\Xi \equiv \sum z^N Q'_N(V) \tag{VIII.81}$$

unde Q'_N este integrala (canonică) (VII.94) din spațiul configurațiilor pentru un sistem de N particule. Exprimînd Q'_N cu ajutorul integralelor grupale b_k se deduc ecuațiile parametrice

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln \Xi = \Sigma b_k z^k \tag{VIII.82}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \Sigma l b_l z^l \tag{VIII.83}$$

din care, eliminînd z, deducem ecuația de stare în dezvoltarea virială

$$\frac{p}{kT} = n - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k n^{k+1}. \tag{VIII.84}$$

Multe din rezultatele obținute foloseau presupunerile că interacțiile moleculelor se analizau în interacții biparticulă, energia potențială de interacție fiind suma energiilor potențiale de interacție biparticulă și că aceste energii deveneau infinite pentru o distanță dintre particule mai mică sau egală cu o distanță caracteristică a și că interacțiile erau cu rază finită ele anulîndu-se la distanțe mai mari decît o altă distanță caracteristică b (raza de acțiune a forțelor intermoleculare). Între a și b potențialul era considerat finit și negativ. Același tip de potențial îl presupunem și în acest paragraf. În ciuda aparențelor, nu am considerat aceste presupuneri ca fiind prea restrictive deoarece a poate fi făcut suficient de mic pentru ca proprie-

tățile termodinamice (prin excelență locale) să nu depindă de alegerea lui, iar b putea fi mărit, în anumite condiții (de exemplu, cînd interacția la distanță era foarte slabă) pînă la includerea în model a interacțiilor la distanță, de tipul van der Waals, de pildă; dificultățile erau minore atît timp cît ne refeream la proprietăți locale ale sistemelor și creșteau odată cu lărgirea intervalului de stări controlate de teorie, devenind majore odată cu pretenția unei descrieri unice, globale. În situația unor asemenea descrieri erau acceptate unele proprietăți cum ar fi convergența seriilor din ecuațiile (VIII.2—4) și dependența slabă (neglijabilă) a integralelor grupale b_l de volum. Precizăm că în ecuațiile anterioare v este conceput ca un parametru independent de volumul total V și este volumul per particulă.

Să observăm acum că limitarea sumelor din ecuația (VIII.1) la numărul maxim $N_{max}(V)$ de particule din volumul V face evidente cîteva proprietăți formale. O asemenea limitare era impusă de natura interacțiilor dintre particule : dacă $N > N_{max}(V) \equiv V/a^3$, atunci cel puțin două particule interacționează cu potențial infinit și deci $Q'_N = 0$. Dacă acceptăm

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_{max}} z^N Q'_N \tag{VIII.85}$$

atunci rezultă că funcția de partiție (VIII.5) este o funcție analitică de z în întreg planul z-complex și, mai mult, ținînd cont că integralele de configurație Q_N sînt pozitive suma de stare nu se poate anula pe semiaxa reală pozitivă (pentru valori nenegative ale activității z). În consecință p/kT este o funcție analitică de z pe această semiaxă. Într-adevăr, ținînd cont de (VIII.85)

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln \sum_{N=0}^{N_{max}} z^N Q'_N = \frac{1}{V} \ln \Xi \tag{VIII.86}$$

și p/kT este analitică în întreg planul z-complex cu excepția zerourilor funcției de sub logaritm, adică a zerourilor lui Ξ. Din formula

$$n = \frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{1}{V} \frac{\sum_{N=0}^{N_{max}} N \cdot z^N Q'_N}{\sum_{N=0}^{N_{max}} z^N Q'_N} \tag{VIII.87}$$

se deduce, de asemenea, că funcția de z, $\frac{1}{v}$, este analitică pe semiaxa pozitivă. Acest lucru este adevărat pentru toate celelalte derivate în raport cu z ale lui $\frac{1}{V} \ln \Xi$. Amintindu-ne de comportarea presiunii cînd densitatea variază spre punctul de condensare, să urmărim variația lui p cînd $n = \frac{1}{v}$ crește, în condițiile unui volum finit.

Cînd z (real și pozitiv) crește, cresc simultan n și $\frac{p}{kT}$ (v. (VIII.87 și 88)) și corespondența dintre p și z, pe de o parte, și z și n, pe de altă parte, este biunivocă astfel că, în ecuația de stare care descrie dependența lui $\frac{p}{kT}$ de n, presiunea crește o dată cu n și presiunea este o funcție analitică de n pe semiaxa pozitivă a planului n-complex. Discuția se poate referi, de fapt, la analiticitatea lui p și n într-un domeniu din vecinătatea semiaxei reale—o bandă care include această semiaxă și nu conține zerouri ale lui Ξ, rădăcini complexe ale ecuației $\Xi = 0$. Rădăcinile complexe ale acestei ecuații, grupate în perechi de rădăcini complex conjugate, se distribuie simetric față de axa reală. Domeniul de analiticitate, la care ne-am referit, are forma din figura VIII.6.

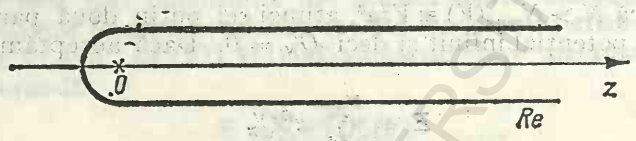


Fig. VIII. 6

Analog, p/kT este o funcție analitică de n într-un domeniu asemănător care include semiaxa reală pozitivă a planului n-complex.

Sînt evidente următoarele proprietăți (v. (VIII.65 și 66)), în domeniul considerat:

$$P_1) \qquad p \geqslant 0$$

$$P_2) \qquad V/N_{max}(V) \leqslant V/N \equiv v < \infty$$

(N valorile de sumare în (VIII.85))

$$P_3) \qquad \frac{\partial p}{\partial n} \geqslant 0, \frac{\partial p}{\partial v} \leqslant 0.$$

Deoarece ecuațiile de stare nu au singularități pe semiaxa reală pozitivă, la volum finit și deci nu pot descrie tranzițiile de fază, este de așteptat ca asemenea singularități să apară în limita termodinamică $V \to \infty$, $N \to \infty$, $\frac{N}{V} = n =$ constant, finit. Prin mărirea lui V crește $N_{max}(V)$ și deci și numărul zerourilor lui Ξ; distribuția lor în planul z-complex se schimbă și s-ar putea ca, în limita termodinamică, unele să atingă semiaxa reală pozitivă. Să presupunem acum că există mai multe domenii, fiecare conținînd un segment al semiaxei pozitive reale, fără să conțină zeroruri ale lui Ξ (oricare ar fi V), și în care sînt adevărate proprietățile $P_1 - P_3$. Fiecare domeniu va cuprinde atunci cîte o fază a sistemului și studiind comportarea mărimilor (VIII.82 și 83) (sau (VIII.86 și 87)) la trecerea lui

z dintr-un domeniu într-altul vom descrie tranzițiile de fază posibile. Aceasta este ideea fundamentală a teoriei lui Lee și Yang, conținută în două teoreme care le poartă numele și pe care le vom reproduce.

Pregătind demonstrarea acestor teoreme, vom defini inițial „suma de stare netezită" $\tilde{Q}'_N(V, V_\alpha)$. Pentru aceasta se celulează volumul V în α cuburi, fiecare avînd volumul V'_α și în fiecare cub se imaginează o celulă cubică cu volumul V_α avînd fețele la distanțele $\frac{b}{2}$ de fețele volumului V'_α (b este raza de acțiune a forțelor intermoleculare). Celulele V_α se află la distanța b dintre ele și volumul ocupat de coridorul care le separă este

$$V_\gamma = V - \alpha V_\alpha. \tag{VIII.88}$$

Evident,

$$V_\gamma < c \cdot \alpha \cdot b\, V_\alpha^{2/3} \tag{VIII.89}$$

deoarece aria suprafețelor care mărginesc celula este $6V_\alpha^{2/3}$, iar lărgimea coridorului, între două celule, este b (c este o constantă finită). În consecință

$$\frac{V_\gamma}{V} = \frac{V_\gamma}{V_\gamma + \alpha V_\alpha} < c \cdot \frac{b}{V_0^{1/3}} \tag{VIII.90}$$

este foarte mic dacă V_α este mult mai mare decît b^3.

Suma de stare netezită $\tilde{Q}'_N(V, V_\alpha)$ se definește ca sumă de stare canonică pentru cele N particule, ca de obicei cu ipoteza suplimentară că în coridor nu se află particule.

În ceea ce privește suma de stare macrocanonică, în aceste condiții ea este produsul sumelor macrocanonice pe cele α volume V_α astfel, că

$$\sum_{N=0}^{\infty} z^N \tilde{Q}'_N(V, V_\alpha) = [\Xi(z, V_\alpha)]^\alpha. \tag{VIII.91}$$

Vom arăta acum că

Lema I: $$[\Xi(z, V_\alpha)]^\alpha \leqslant \Xi(z, V) \leqslant [\Xi(z, V_\alpha)]^\alpha e^{z\sigma N_{max}(V_\gamma)} \tag{VIII.92}$$

unde σ este o constantă independentă de z, V și V_α, iar

$$N_{max}(V_\gamma) \equiv V_\gamma / a^3 < c' \cdot \frac{b}{a^3} \alpha V_\alpha^{2/3}. \tag{VIII.93}$$

În primul rînd este clar că

$$Q'_N(V, V_\alpha) \leqslant Q'_N(V) \tag{VIII.94}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

volumul de integrare în prima fiind cu volumul coridorului mai mic decît V și integrandul fiind același. Deci

$$\Xi(z, V) \geqslant [\Xi(z, V_\alpha)]^\alpha. \tag{VIII.95}$$

Fie acum $q_{N,l}$ contribuția lui $Q'_N(V)$ a configurațiilor cu l particule în coridor și $N-l$ în celule. Atunci

$$Q'_N(V) = \sum_{l=0}^{m} q_{N,l} \tag{VIII.96}$$

unde

$$m = \min\{N_{max}(V_\gamma), N\}. \tag{VIII.97}$$

Configurațiile în care se află în coridor l particule aduc la funcția de partiție macrocanonică contribuția

$$\sum_{N=l}^{\infty} z^N q_{N,l} \tag{VIII.98}$$

și deci

$$\Xi(z, V) = \sum_{l=0}^{N_{max}(V_\gamma)} \sum_{N=l}^{\infty} z^N q_{N,l}. \tag{VIII.99}$$

Descompunem energia potențială de interacție a celor N particule astfel

$$H'_N = N'_{l,l} + H'_{N-l,N-l} + H'_{l,N-l} \tag{VIII.100}$$

cei trei termeni notînd această energie pentru cele l particule, cele $N-l$ particule și respectiv pentru interacția celor l particule cu celelalte $N-l$ particule; rezultă atunci inegalitatea

$$a_{N,l} = \frac{1}{l!(N-l)!} \int \mathrm{d}^l \vec{r}\, \mathrm{d}^{N-l} \vec{r}\, e^{-\beta H'_{l,N-l}} e^{-\beta (H'_{l,l} + H'_{N-l,N-l})} \leqslant$$

$$\leqslant \left[\frac{1}{(N-l)!} \int \mathrm{d}^{N-l} \vec{r}\, e^{-\beta H'_{N-,N-l}} \right] \frac{V_\gamma^l e^{\beta l V_0 (b/a)^3}}{l!} \tag{VIII.101}$$

unde $-V_0$ este min $\{V_{ij}(r)\}$ și intră în majorarea evidentă din dreapta $\left[\left(\frac{b}{a}\right)^3\right.$ este numărul de saturare a interacției, numărul maxim de particule care pot interacționa simultan cu o particulă$\left.\right]$. Factorul din paranteză

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este, prin definiție, $\tilde{Q}'_{N-l}(V, V_\alpha)$, suma de stare netezită pentru $N-l$ particule și deci

$$q_{N,l} \leqslant \frac{[\sigma' N_{max}(V_\gamma)]^l}{l!} \tilde{Q}'_{N-l}(V, V_\alpha) \qquad \text{(VIII.102)}$$

unde

$$\sigma' = 4\left(\frac{a}{b}\right)^3 e^{\beta V_0 \left(\frac{b}{a}\right)^3}. \qquad \text{(VIII.103)}$$

Din (VIII.102) rezultă următoarele inegalități

$$\sum_{N=l}^{\infty} z^N q_{N,l} \leqslant \frac{[z\sigma' N_{max}(V_\gamma)]^l}{l!} \sum_{N=0}^{\infty} Z^N \tilde{Q}'_N(V, V_\alpha) = \frac{[z\sigma' V_{max}(V_\gamma)]^l}{!} \Xi^\alpha(z, V_0). \qquad \text{(VIII.104)}$$

Ducînd (VIII.104) în (V.III. 99) se obține și a doua inegalitate a lemei, prima fiind (VIII.95).

Se poate demonstra acum că

Lema II: $$Q'_N(V) \leqslant \tilde{Q}'_N(V, V_\alpha) \sum_{l=0}^{N_{max}(V_\gamma)} \frac{[\sigma N_{max}(V_\gamma)]^l}{l!} \leqslant \tilde{Q}'_N(V, V_\alpha) e^{\sigma N_{max}(V_\gamma)}. \qquad \text{(VIII.105)}$$

Într-adevăr, mărind cu 1 numărul de particule, suma de stare canonică netezită, crește. Comparînd $\tilde{Q}_N$ și $\tilde{Q}'_{N-1}$ și ținînd cont de posibilitatea de a minora volumul disponibil noii particule prin produsul dintre un număr și Na^3, rezultă

$$\tilde{Q}'_N \geqslant \text{const.}\, a^3 \tilde{Q}'_{N-1}. \qquad \text{(VIII.106)}$$

(VIII.106) împreună cu (VIII.102) și (VIII.96) fac evidentă relația (VIII.105).

Putem trece acum la studiul limitei termodinamice. Vom demonstra următoarea afirmație (prima teoremă a lui Lee și Yang).

Pentru orice $z > 0$ limita lui $V^{-1} \ln \Xi(z, V)$ cînd $V \to \infty$ există, nu depinde de forma volumului V și este funcție nedescrescătoare de z. (Se presupune că aria suprafeței marginale a lui V nu crește mai repede decît $V^{2/3}$.)

Considerăm o celulare succesivă a volumului V: îl împărțim în α cuburi de volum V'_α și în fiecare cub se construiește celula de volum V_α,

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ca mai înainte; această celulă se împarte în 8 subcelulele egale ș.a.m.d. Presupunem că după $\widetilde{m}$ celulări succesive tot se obțin celule cu volumul $V_0 \geqslant V_\gamma$(V_γ — volumul coridorului). Evident, în ordinea creșterii volumelor celulelor

$$V_1 = 8V_0, \quad V_2 = 8^2 V_0 \tag{VIII.107}$$

$$V_{\widetilde{m}} = 8^{\widetilde{m}} V_0 \equiv V_\alpha, \quad V = \alpha V_\alpha.$$

În acest mod putem defini un mod de a construi limita $V \to \infty$ prin: $\widetilde{m} \to \infty$ la V_0 fixat. Fie

$$f_k \equiv \frac{1}{V_k} \ln \Xi(z, V_k) \quad (k = 0,1, \cdots, \widetilde{m}) \tag{VIII.108}$$

$$f_V \equiv \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V). \tag{VIII.109}$$

Atunci, conform lemei I

$$8 \cdot \ln \Xi(z, V_k) \leqslant \ln \Xi(z, V_{k+1}) \leqslant 8 \ln \Xi(z, V_k)) + z\sigma N_k \tag{VIII.110}$$

(N_k — numărul maxim de particule din coridorul construit în V_{k+1}

$$N_k \leqslant \text{const.} \frac{b}{a^3} \cdot 8V_k^{2/3} \tag{VIII.111}$$

și împărțind (VIII.110) cu $V_{k+1} = 8V_k$ se obține

$$f_k \leqslant f_{k+1} \leqslant f_k + \frac{z\sigma N_k}{V_{k+1}} \tag{VIII.112}$$

iar pentru $k = \widetilde{m}$

$$f_{\widetilde{m}} \leqslant f_v \leqslant f_{\widetilde{m}} + \frac{z\sigma N_{max}(V_\gamma)}{V}; \tag{VIII.113}$$

Din (VIII.112 și 113), ținînd cont de (VIII.111) rezultă

$$|f_{k+1} - f_k| < \frac{c}{2^k V_0^{1/3}} \quad (k = 0,1, \ldots, \widetilde{m}) \tag{VIII.114}$$

$$|f_V - f_{\widetilde{m}}| < \frac{c'}{2^{\widetilde{m}} V_0^{1/3}} \tag{VIII.115}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde c și c' sînt constante finite. Din (VIII.114) se mai deduce

$$|f_{k+p} - f_k| < \frac{c''}{2^k V_0^{13}} \qquad \text{(VIII.116)}$$

unde c'' este de asemenea finită.

Pe baza criteriului lui Cauchy, din (VIII.116) rezultă că există $\lim_{\tilde{m}\to\infty} f_{\tilde{m}}$ (V_0 — fixat); din (VIII.115) deducem atunci că

$$\lim_{V\to\infty} f_V = \lim_{\tilde{m}\to\infty} f_{\tilde{m}} \qquad (V_0 \text{ — fixat}) \qquad \text{(VIII.117)}$$

și deci $\lim_{V\to\infty} f_V$ există. Oricare ar fi forma volumului V, limita $V \to \infty$ se poate construi astfel ca suprafața marginală a lui V să fie conținută între suprafețele marginale ale unor volume V_1 și V_2 formate din celule cubice. Din lema 1. se deduce atunci că

$$\lim_{V\to\infty} |f_{V_1} - f_{V_2}| = 0 \quad \text{deci} \quad \lim_{V\to\infty} f_V = \lim_{V_{1,2}\to\infty} f_{V_{1,2}}$$

și ultima limită există. Deoarece pentru orice V, $f_V(z)$ este funcție crescătoare de z, rezultă că $\lim f_V(z)$ este o funcție nedescrescătoare de z. În plus, această limită este o funcție continuă de z, deoarece derivata sa în raport cu z e mărginită, pentru orice valoare a lui V. Într-adevăr,

$$z\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{1}{V}\ln \Xi(z, V)\right] = \frac{1}{v} \leqslant \frac{N_{max}(V)}{V}. \qquad \text{(VIII.118)}$$

Considerăm acum a doua teoremă a lui Lee și Yang: Fie $\mathcal{D}$ un domeniu (din planul z-complex) care nu conține zerouri ale funcțiilor $\Xi(z, V)$ oricare ar fi V și conține un segment al semiaxei reale pozitive. Atunci, pentru orice $z \in \mathcal{D}$, mărimea $V^{-1} \ln \Xi(z, V)$ converge uniform spre limita sa cînd $V \to \infty$ și această limită este o funcție analitică de z în $\mathcal{D}$.

Se demonstrează inițial teorema pentru domeniul $D \subset \mathcal{D}$, unde D este un cerc cu centrul pe semiaxa reală pozitivă, de rază finită. Conform relației (VIII.85)

$$f_V(z) = V^{-1} \ln \Xi(z, V) = \frac{1}{V} \ln [1 + zQ_1(V) + \ldots + z^{N_{max}} Q_{N_{max}}(V)]. \qquad \text{(VIII.119)}$$

În D, $f_V(z)$ este analitică. În plus, $|f_V(z)|$ este mărginită pe D de o mărime independentă de V și z; într-adevăr

$$|f_V(z)| \leqslant \frac{1}{V}\Big|\ln\left[1 + |z|\,Q_1(V) + \cdots + |z|^{N_{max}} Q_{N_{max}}(V)\right]\Big| \leqslant$$

$$\leqslant \frac{1}{V}\ln\left[1 + \sigma Q_1(v) + \cdots\right] \qquad \text{(VIII.120)}$$

și membrul drept este mărginit deoarece el este mărginit pentru orice V finit și are o limită (cf. teoremei I) cînd $V \to \infty$.

Tot în virtutea primei teoreme a lui Lee și Yang, $f_V(z)$ are limită (cînd $V \to \infty$) pe o mulțime care are un punct de acumulare în D (de fapt, pe segmentul semiaxei pozitive conținut în D). Sînt satisfăcute astfel toate condițiile teoremei de convergență uniformă a lui Vitalli, conform căreia $f_V(z)$ converge atunci uniform către limită în orice domeniu mărginit de un contur conținut în D și de aici rezultă că limita e funcție analitică de z în D. Reluînd raționamentele pentru un alt domeniu $D' \subset \mathcal{D}$ de forma unui cerc, dar cu centrul într-un punct complex $z_0' \in D$, ș.a.m.d. se acoperă întreg domeniul $\mathcal{D}$.

Mulțimea stărilor corespunzătoare valorilor z dintr-un domeniu $\mathcal{D}$ de tipul celui considerat în această teoremă va defini o fază a sistemului, deoarece convergența uniformă a mărimii $f_V(z) \equiv \frac{1}{V}\ln \Xi(z,V)$ în limita $V \to \infty$ face posibilă inversarea ordinii celor două operații: $\lim_{V\to\infty}$ și $z\frac{\partial}{\partial z}$ și deci ecuația de stare este descrisă de sistemul

$$\beta p(z) = f_\infty(z) \qquad \text{(VIII.121)}$$

$$n = \frac{1}{v(z)} = z\frac{\partial f_\infty(z)}{\partial z} \qquad \text{(VIII.122)}$$

proprietățile P1—P3, din care P3 este caracteristică existenței într-o singură fază, fiind satisfăcute și în limita termodinamică. Dacă $\mathcal{D}$ conține întreaga semiaxă reală pozitivă, atunci sistemul este unifazic și ecuația de stare se poate determina eliminînd grafic z din graficele funcțiilor (biunivoce) $p = p(z)$ și $n = \frac{1}{v} = n(z)$.

Presupunem acum că ecuația $\Xi(z, V) = 0$ are o rădăcină z_0 care atinge semiaxa reală pozitivă, în limita termodinamică. Se pot defini acum două domenii separate $\mathcal{D}_1$ și $\mathcal{D}_2$, în fiecare fiind aplicabilă teorema a doua a lui Lee și Yang. Funcția $p(z)$ este continuă și în z_0, pe baza primei teoreme, dar $n(z) = \frac{1}{v(z)}$ care e proporțională cu derivata sa, poate fi discon-

tinuă în z_0. În domeniile $z < z_0$ și $z > z_0$ există faze diferite ale sistemului. Funcția $\frac{1}{v(z)}$ crește (și presupunem că prin salt finit) la trecerea din domeniul $z < z_0$ în domeniul $z > z_0$. Într-adevăr

$$z\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{1}{v(z)}\right] = z\frac{\partial}{\partial z} z\frac{\partial}{\partial z}[V^{-1}\ln \Xi(z, V)] = \left\langle\left(\frac{N}{V}\right)^2\right\rangle - \left\langle\left(\frac{N}{V}\right)\right\rangle^2 \geqslant 0. \quad (123)$$

Graficele corespunzătoare ar fi cele din (fig. VIII. 7).
Aceste grafice ar descrie o tranziție de fază discontinuă (de speța întîi).

Dacă derivata de ordinul întîi a lui $\ln \Xi$ este continuă, dar e discontinuă derivata de ordinul doi, o situație posibilă ar fi cea descrisă de graficele din fig. VIII.8. Acestea ar corespunde unei tranziții de fază continue (de speța a doua).

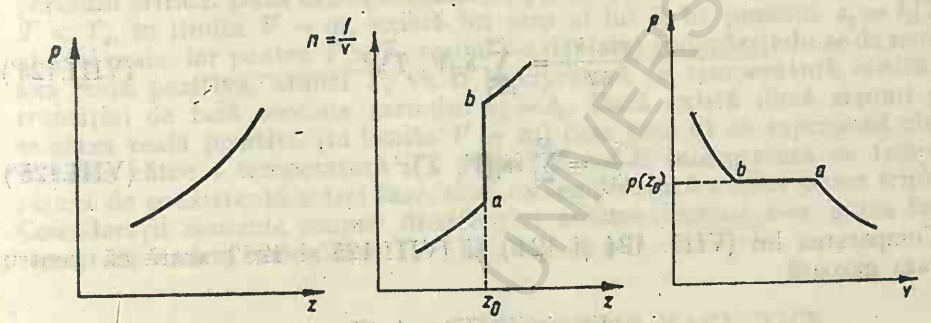


Fig. VIII. 7

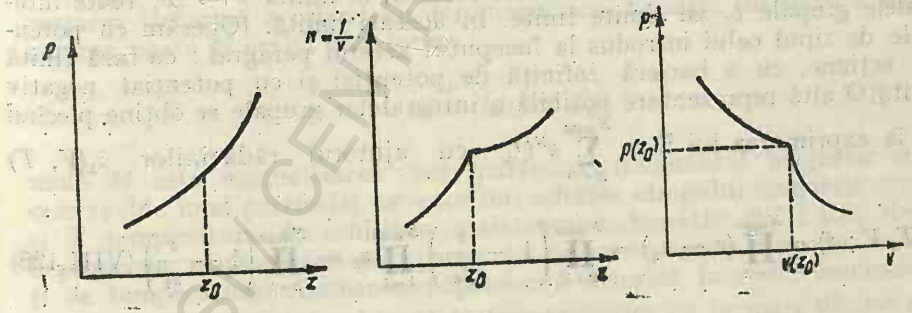


Fig. VIII. 8

Teoremele anterioare permit o discuție mai riguroasă a fazei gazoase. Într-adevăr, faza gazoasă, corespunde unui domeniu $\mathcal{D}$ care conține originea planului complex (fiind faza de densitate mică, la limită, nulă).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcția $p(z)$ fiind analitică în $z = 0$, poate fi descompusă în serii de puteri ale lui z cu coeficienți finiți, astfel că ecuațiile de stare ale fazei gazoase pot fi scrise sub forma

$$\frac{p(z)}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \tag{VIII.124}$$

$$\frac{1}{v(z)} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l, \tag{VIII.125}$$

Prelungind analitic aceste ecuații, se pot determina ecuațiile de stare pentru întreaga fază gazoasă (orice z din $\mathcal{D}$).

Pe de altă parte, cu ocazia studiului dezvoltării viriale s-a arătat că pentru V finit ecuațiile de stare ale gazului real au forme asemănătoare cu (VIII. 124 și 125)

$$\frac{p(z, V)}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) z^l \tag{VIII.124'}$$

$$\frac{1}{v(z)} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(V, T) z^l \tag{VIII.125'}$$

Compararea lui (VIII. 124 și 124') și (VIII.125 și 125') arată că pentru faza gazoasă

$$\lim_{V \to \infty} b_l(V, T) = b_l(T).$$

Astfel, dacă dezvoltarea virială este corectă, în limita $V \to \infty$, toate integralele grupale b_l au limite finite, în aceeași limită. (Operăm cu potențiale de tipul celui introdus la începutul acestui paragraf : cu rază finită de acțiune, cu o barieră infinită de potențial și cu potențial negativ finit.) O altă reprezentare posibilă a integralelor grupale se obține plecînd de la exprimarea lui $\Xi = \sum_{N=0}^{N_{max}} z^N Q_N$ cu ajutorul rădăcinilor $z_k(V, T)$

$$\Xi(T, V; z) \sim \prod_{k=1}^{N_{max}} (z - z_k) \sim \prod_{k=1}^{N_{max}} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \prod_{k=1}^{N_{max}} z_k = \prod_{k=1}^{N_{max}} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \tag{VIII.126}$$

unde s-a ținut cont că $Q_0 = 1$. Rezultă deci

$$\ln \Xi = \sum_{k=1}^{N_{max}} \ln \left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \tag{VIII.127}$$

și cu

$$\ln\left(1-\frac{z}{z_k}\right)=-\left[\frac{z}{z_k}+\frac{1}{2}\left(\frac{z}{z_k}\right)^2+\frac{1}{3}\left(\frac{z}{z_k}\right)^3+\cdots\right] \qquad \text{(VIII.128)}$$

se deduce dezvoltarea grupală (VIII.82), unde, evident

$$b_j(V,\ T)\sim-\frac{1}{V}\sum_{z=1}^{N_{max}}\left(\frac{1}{z_k(V,\ T)}\right)^j. \qquad \text{(VIII.129)}$$

În domeniile de analiticitate din limita $V\to\infty$ dezvoltarea se menține ea fiind tocmai dezvoltarea grupală (VIII.124').

Să mai remarcăm de asemenea că în general distribuția zerourilor depinde de temperatura T. Rămîne atunci să definim în cadrul acestei teorii temperatura critică. Dacă există o valoare T_c a temperaturii T astfel că pentru $T<T_c$, în limita $V\to\infty$, există un zero al lui Ξ în punctul $z_1=t_1(T)$ al axei reale, iar pentru $T>T_c$ zeroul s-a deplasat îndepărtîndu-se de semiaxa reală pozitivă, atunci T_c va fi interpretată ca temperatură critică a tranziției de fază asociate zeroului $z_1=t_1$. Dacă există două zerouri pe semiaxa reală pozitivă (în limita $V\to\infty$) care tind să se suprapună cînd T tinde către o temperatură T_t, atunci T_t va fi interpretată ca temperatură de coexistență a trei faze, deci ca temperatură a unui punct triplu. Considerații concrete asupra distribuției acestor zerouri s-ar putea face numai în cadrul modelelor (v. [13], cap. 8, § 7).

VIII.4. TRANZIȚII DE FAZĂ ÎN SISTEME MAGNETICE

Multe din observațiile anterioare pot fi reluate dacă se analizează comportarea izotermă a cristalelor feromagnetice. Ecuația de stare a acestor sisteme poate fi scrisă sub forma:

$$M=M(\mathcal{H},\ T) \qquad \text{(VIII.130)}$$

unde M este magnetizarea per particulă (momentul magnetic mediu care revine unei particule), $\mathcal{H}$ este intensitatea cîmpului magnetic exterior și T temperatura de echilibru a sistemului. Ecuația (VIII.130) descrie dependența magnetizării per particulă de intensitatea cîmpului exterior și de temperatură. Asemenea dependență e legică la nivel macroscopic.

Ne putem imagina substanțele feromagnetice ca formate dintr-o rețea de particule (cu spin și moment magnetic), ale căror interacții depind atît de distanța relativă cît și de spini (momentele magnetice individuale) Izotermele descriu în acest caz dependența dintre magnetizarea M per particulă și intensitatea $\mathcal{H}$ a cîmpului magnetic exterior, la temperatură constantă (v. fig. VIII.9).

La temperaturi foarte mari M depinde monoton de $\mathcal{H}$, crescînd odată cu $\mathcal{H}$, anulîndu-se cînd $\mathcal{H} = 0$ și tinzînd spre o valoare de saturație cînd $\mathcal{H}$ crește foarte mult. Panta (neconstantă) a izotermei crește odată cu scăderea temperaturii. [Microscopic, această comportare se explică ca și cea a gazului, prin raportul dintre energia cinetică a particulelor din nodurile rețelei și energia lor de interacție proprie și cu cîmpul exterior. Cîmpul exterior tinde

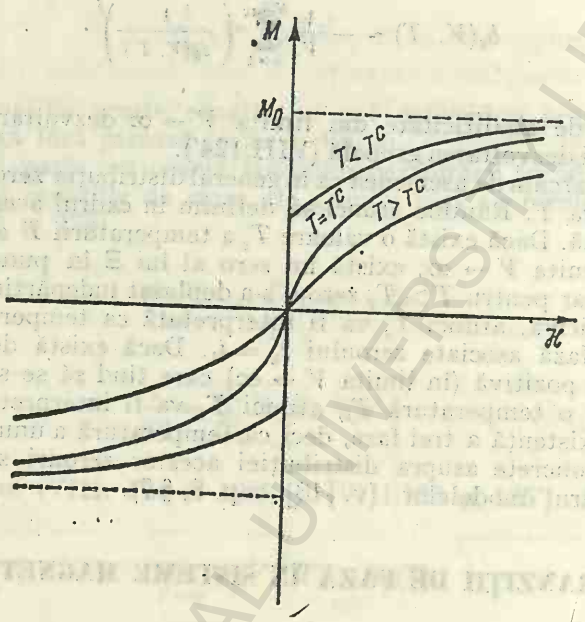


Fig. VIII. 9

să orienteze momentele magnetice (spinii) paralel cu el în timp ce agitația termică împiedică realizarea acestei orientări. Valoarea de saturație a lui M corespunde stării în care toți spinii ar fi paraleli. Cu cît temperatura (și agitația) este mai mare cu atît e atins mai greu domeniul din vecinătatea valorii de saturație, adică la valori mari ale lui $\mathcal{H}$.]

Pentru o anumită temperatură limită numită temperatura Curie T^c, panta izotermei devine, în vecinătatea valorii nule a cîmpului exterior, infinită, izoterma fiind tangentă în origine la axa OM. Pentru temperaturi mai mici decît temperatura Curie T^c se constată existența unor stări de echilibru (corespunzătoare extremei superioare a segmentului drept de pe izotermă) cu momentul magnetic per particulă M nenul chiar în absența cîmpului magnetic exterior. Vorbim de o magnetizare spontană a cristalului magnetic. Sub temperatura Curie agitația termică a particulelor este suficient de slabă, astfel că interacția dintre particule con-

duce la o orientare a spinilor (momentelor magnetice). Din nou raportul dintre energia cinetică medie și energia potențială de interacție hotărăște proprietățile macroscopice, statistice, ale sistemului. Apar deosebiri față de izotermele gazului $p = p(n, T)$ deoarece în domeniul vertical al izotermelor pentru $T < T^c$ nu coexistă două stări în echilibru, acestui domeniu de fapt necorespunzîndu-i o mulțime de stări ci starea de echilibru de la capătul segmentului, cu magnetizarea spontană $M_{\mathscr{H}=0}(T)$ la temperatura T și în cîmp nul $\mathscr{H} = 0$. Apar însă și asemănări. Punctul $(T^c, \mathscr{H} = 0, M = 0)$ este un punct critic pentru cristalul feromagnetic considerat: în acest punct unele mărimi devin divergente, derivatele de ordinul 1 și 2 ale magnetizării M în raport cu $\mathscr{H}$ fiind infinite[1]). Vom scrie

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial M} = 0, \qquad \frac{\partial^2 \mathscr{H}}{\partial M^2} = 0. \tag{VIII.131}$$

Susceptivitatea magnetică izotermă, de exemplu

$$K_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T \tag{VIII.132}$$

devine infinită în punctul critic. Fluctuațiile magnetizării sînt de asemenea mari în vecinătatea acestui punct, ele fiind proporționale cu susceptivitatea magnetică. Subliniem totuși că semnificația temperaturii Curie [și a punctului critic $(T_c, \mathscr{H} = 0, M = 0)$] nu este absolut asemănătoare cu cea a temperaturii critice T_c [și a punctului critic (T_c, p_c, n_c)] din cazul tranziției gaz-lichid. Remarcăm că pentru temperaturi mai mari decît temperatura Curie T^c nu este posibilă faza cu magnetizare spontană [adică cu moment magnetic (per particulă) nenul în cîmp nul]. Această fază e posibilă numai la temperaturi inferioare lui T^c. T^c separă astfel domeniile de temperatură în care, în cîmp nul, sînt stabile stările cu magnetizare spontană nenulă, respectiv stările cu magnetizare spontană nulă. Oricare ar fi temperatura, M crește odată cu $\mathscr{H}$, dar de la valori nule cînd $T > T^c$ și de la valori nenule $(M_{\mathscr{H}=0}(T))$ cînd $T < T^c$. Analizînd simetria stărilor termodinamice ale cristalului feromagnetic remarcăm că ele au totdeauna simetria hamiltonianului atunci cînd $T > T^c$, iar pentru $T < T^c$ sînt posibile și stări (cazul $\mathscr{H} = 0$, $M \neq 0$) cu o simetrie mai redusă decît a hamiltonianului (cu $\mathscr{H} = 0$, evident).

În absența cîmpului exterior, hamiltonianul sistemului și stările de echilibru (cu $M = 0$) sînt invariante în raport cu rotațiile spațiale (stările sînt izotope). În absența cîmpului exterior, prezența unei magnetizări nenule la $T < T^c$, reduce simetria stărilor la un subgrup al rotațiilor și anume la subgrupul uniparametric al rotațiilor în jurul unei axe (paralele cu magnetizarea $\vec{M}$).

[1]) Izotermele $M = M(\mathscr{H})_T$ din primul cadran se prelungesc prin reflexie în raport cu originea în cadranul al treilea al planului $(\mathscr{H}, M)$, presupunînd că substanța feromagnetică se comportă identic la schimbarea sensului intensității cîmpului magnetic.

Parametrul de ordine poate fi ușor identificat aici ca fiind magnetizarea M (cînd $\mathcal{H} = 0$, la $T > T^c$ magnetizarea spontană e nulă și la $T < T^c$ ea este nenulă).

[Ruperea simetriei în punctul $T = T^c$ este un exemplu tipic de rupere spontană a simetriei. În teoria cuantică a cîmpului se demonstrează că ruperea spontană a simetriei e posibilă numai dacă stările fundamentale sînt degenerate (adică, în prezența unor particule de masă nulă, numite bosoni Goldstone, după numele autorului teoremei al cărei conținut a fost dat mai înainte) [1].]

În absența unui cîmp magnetic extern, un feromagnet are o mulțime infinită de stări fundamentale $|\vec{M}_0'>$, definite de direcțiile magnetizărilor posibile $\vec{M}_0$ [2]). În prezența unui cîmp exterior, starea fundamentală este unică ($\vec{M}$ are o orientare paralelă cu $\vec{\mathcal{H}}$). Dacă cîmpul exterior este scos atunci feromagnetul rămîne în starea fundamentală cu $\vec{M}_0' \| \vec{M}$. Astfel hamiltonianul perturbat alege o stare fundamentală din mulțimea stărilor fundamentale, posibile cu hamiltonianul neperturbat. Cît timp nu se pune problema perturbației, stările fundamentale ale feromagnetului sînt echivalente pentru construirea teoriei. În prezența perturbației însă, starea fundamentală e unică și astfel apare problema alegerii din mulțimea stărilor fundamentale ale hamiltonianului neperturbat a stării fundamentale-limită a stării fundamentale a hamiltonianului neperturbat, cînd perturbația tinde către zero. La nivelul grupurilor de simetrie problema se pune astfel: indicarea unui criteriu de alegere, din mulțimea grupurilor de simetrie (izomorfe) ale diferitelor stări fundamentale ale hamiltonianului neperturbat (grupuri ce apar prin ruperea spontană a simetriei față de un grup mai larg), a unui singur grup asociat stării fundamentale limită a stării fundamentale a hamiltonianului neperturbat. O asemenea problemă poate fi abordată pe baza unor condiții de stabilitate, de extremum [3]). De exemplu, dacă $\widetilde{H}_0$ este densitatea hamiltoniană pentru un feromagnet în absența cîmpului exterior și dacă $\varepsilon\widetilde{H}' = -\varepsilon\mu\vec{S}_0\vec{B}$ este densitatea hamiltonianului de interacție cu cîmpul exterior $\vec{B}$ (S_0 este densitatea de spini pentru feromagnet), impunînd condiția ca termenul de interacție să fie extrem pe starea fundamentală $|\vec{M}_0'>$ a hamiltonianului H_0, rezultată ca limită a stării fundamentale a hamiltonianului $H_0 + \varepsilon H'$ cînd $\varepsilon \to 0$, găsim această stare cu proprietatea $\vec{M}_0' \| \vec{B}$ și implicit grupul ei de simetrie. (Am presupus media lui $\vec{S}_0$ pe starea $|\vec{M}>$ ca fiind proporțională cu $\vec{M}$.)

---

[1]) *J. Goldstone*, Nuovo Cimento, **19**, 154 (1961).

[2]) Stările fundamentale $|\vec{M}_0'>$ se află în spații Hilbert diferite, ortogonale. Spațiul Hilbert construit pe orice stare fundamentală $|\vec{M}_0'>$ este suficient pentru elaborarea unei teorii complete. Aici $\vec{M}_0' \equiv \vec{M}_{\mathcal{H}=0}$ și nu valoarea de saturație.

[3]) *R. Dashen*, Phys. Rev., **D3**, 1879 (1971).

VIII.5 MODELUL LUI WEISS

Determinarea proprietăților termodinamice ale substanțelor magnetice a fost căutată în fizica statistică în cadrul a numeroase modele. Vom analiza mai tîrziu cîteva din acestea. Aici vom evidenția numai cîteva idei în cadrul celei mai simple teorii ale acestor proprietăți și anume al modelului cîmpului selfconsistent (efectiv), elaborat de Weiss (1907). Înainte de a introduce noțiunea de cîmp efectiv, vom analiza modelul substanței magnetice formate din N particule independente (fără interacție) cu momente magnetice (și spin S) identice, plasată într-un cîmp exterior magnetic cu intensitatea $\vec{\mathcal{H}}$. Neglijînd partea nemagnetică a hamiltonianului, îl vom considera redus la partea de interacție a sistemului cu cîmpul

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \bar{\mu}\vec{S}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} \tag{VIII.133}$$

unde

$$\vec{\mu}_i = \bar{\mu} \cdot \vec{S}_i \tag{VIII.134}$$

($\bar{\mu} = g \cdot \mu_B$: g — factorul Landé, $\mu_B \equiv \dfrac{e\hbar}{2mc}$ — magnetonul Bohr)

este momentul magnetic al particulei i, iar S_i este spinul particulei i, cu proprietatea

$$\vec{S}_i \cdot \vec{\mathcal{H}} = m_i |\mathcal{H}|, \quad m_i = -S, -S+1, \ldots, S-1, S. \tag{VIII.135}$$

Particulele fiind independente, exprimăm funcția de partiție canonică cu ajutorul statisticii Boltzmann, sumînd produsele funcțiilor Boltzmann pe toate stările posibile

$$Z = \sum_{m_1=-S}^{S} \cdots \sum_{m_N=-S}^{S} e^{x \sum_{i=1}^{N} m_i} = Z_1^N \tag{VIII.136}$$

unde

$$x \equiv \beta\bar{\mu}\mathcal{H} = \frac{\bar{\mu}\mathcal{H}}{kT} \tag{VIII.137}$$

și

$$Z_1 = \sum_{m=-S}^{S} e^{mx} = e^{-xS} \frac{1 - e^{(2S+1)x}}{1 - e^{x}} = \frac{\operatorname{sh}\left(S + \frac{1}{2}\right)x}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}x\right)}. \tag{VIII.138}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY

Cîmpul exterior $\vec{\mathscr{H}}$ fiind constant (el are rolul presiunii, din cazul modelelor de gaz) vom obține prin logaritmarea lui (VIII. 136), entalpia liberă

$$G(T, \mathscr{H}) \equiv -kT \ln Z = -NkT \ln Z_1(T, \mathscr{H}) \quad \text{(VIII.139)}$$

și, de aici, magnetizarea

$$M(T, \mathscr{H}) \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = NkT \frac{\partial}{\partial \mathscr{H}} \ln Z_1 = M_0 B_s(Sx) \quad \text{(VIII.140)}$$

unde

$$M_0 \equiv M(T = 0, \mathscr{H} = 0) = NS\overline{\mu} \quad \text{(VIII.141)}$$

este valoarea maximă a magnetizării, iar

$$B_s(y) \equiv \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2S} y\right) \quad \text{(VIII.142)}$$

este așa zisa funcție a lui Brillouin pentru spinul S. (Pentru $S = \frac{1}{2}$ rezultă simplu [1])

$$B_{1/2}\left(\frac{1}{2} x\right) = \operatorname{th}\left(\frac{x}{2}\right). \quad \text{(VIII.143)}$$

Remarcăm din (VIII.140) că oricare ar fi temperatura T și spinul S, anularea cîmpului exterior $\mathscr{H}$ implică anularea magnetizării astfel că acest model definit prin (VIII.133) se comportă ca un sistem paramagnetic și nu feromagnetic.

Reprezentînd grafic dependența raportului $\frac{M}{M_0}$ în funcție de Sx, se obțin curbele din figura VIII.10.

Ipoteza lui Weiss despre cîmpul efectiv va permite construirea unui model feromagnetic, care, la temperaturi mai joase decît o anumită temperatură, are o magnetizare (spontană) în cîmp exterior nul. Cel mai direct mod de a introduce această calitate a modelului este să presupunem că interacția dintre spini conduce la apariția unui cîmp magnetic molecular $\mathscr{H}_m$ care se adaugă la cîmpul exterior $\mathscr{H}$. Așa cum va rezulta, contrar aparențelor, aceasta nu înseamnă o introducere a unei magnetizări spontane la orice temperaturi. Dacă se presupune că $\mathscr{H}_m$ este proporțional cu magnetizarea

$$\mathscr{H}_m = \lambda M(T, \mathscr{H}) \quad \text{(VIII.144)}$$

---

[1] $B_{1/2}\left(\frac{1}{2} x\right) = 2\operatorname{cth}(x) - \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{\operatorname{cth}^2\left(\frac{x}{2}\right) - 1}{\operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} - \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right) = \operatorname{th}\left(\frac{x}{2}\right).$

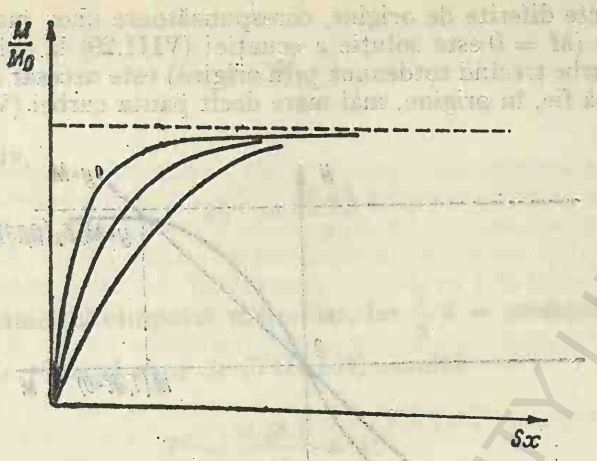


Fig. VIII. 10

rezultă că cîmpul efectiv pentru fiecare spin este

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H} + \lambda M(T, \mathcal{H}). \tag{VIII.145}$$

Hamiltonianul (magnetic) al sistemului e presupus de forma (VIII.133) cu înlocuirea lui $\mathcal{H}$ cu $\mathcal{H}_{ef}$ astfel că soluția modelului este (cf. (VIII.140))

$$M(T, \mathcal{H}) = M_0 B_S(y) \tag{CIII.146}$$

unde

$$y \equiv \beta\bar{\mu}S(\mathcal{H} + \lambda M) \tag{VIII.247}$$

$$M_0 \equiv M(T = 0, \mathcal{H} = 0). \tag{VIII.148}$$

Ne interesează dependența de temperatură a magnetizării, în cîmp nul

$$M(T, 0) = M_0 B_S(\beta\bar{\mu}S\lambda M). \tag{VIII.149}$$

Soluțiile $M = M(T)$ ale ecuației (VIII.149) se pot sesiza cel mai direct grafic, reprezentînd în planul (M, y) graficele celor două funcții

$$y_1(M) = M \tag{VIII.150}$$

$$y_2(M) = M_0 B_S(\beta\bar{\mu}S\lambda M). \tag{VIII.151}$$

Soluțiile $M = M(T)$ ale ecuației (VIII.149) sînt abscisele punctelor de intersecție ale celor două grafice. Pentru ca cele două grafice să se intersec-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

teze în puncte diferite de origine, corespunzătoare unor magnetizări spontane nenule ($M = 0$ este soluție a ecuației (VIII.29) la orice temperatură, cele două curbe trecînd totdeauna prin origine) este necesar ca panta curbei (VIII.151) să fie, în origine, mai mare decît panta curbei (VIII.150) în ace-

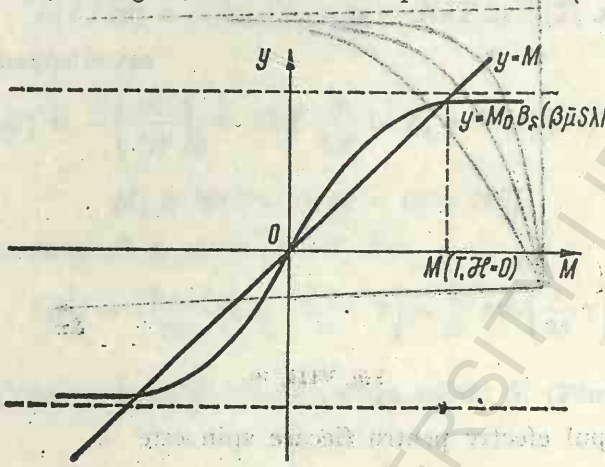


Fig. VIII. 11

lași punct, adică mai mare decît 1. Temperatura T^C sub care e satisfăcută această condiție e dată de condiția

$$\left.\frac{\partial y_2(M)}{\partial M}\right|_{\substack{T=T_C\\M=0}} = 1 \qquad \text{(VIII.152)}$$

au, echivalent, de condiția

$$M_0 \cdot \frac{\partial}{\partial M} B_S\left(\frac{1}{kT^C}\,\bar{\mu}S\lambda M\right)\Big|_{M=0} = 1.$$

În cazul cel mai simplu, cînd $S = \frac{1}{2}$ (v. (VIII.143)), rezultă

$$M_0 \frac{\partial}{\partial M} B_S\left(\frac{1}{kT^C}\,\bar{\mu}S\,\lambda M\right)\Big|_{M=0} = M_0 \frac{\partial}{\partial M}\left[\operatorname{th}\left(\frac{1}{2kT^C}\,\bar{\mu}\lambda M\right)\right]_{M=0} = \qquad \text{(VIII.153)}$$

$$= M_0 \frac{\bar{\mu}\lambda}{2kT^C}\left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2\dfrac{\bar{\mu}\,\lambda\,M}{2kT^C}}\right)_{M=0} = M_0 \frac{\bar{\mu}\lambda}{2kT^C} = 1$$

BCUIAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

deci

$$T^c = \frac{M_0 \bar{\mu} \lambda}{2k} \tag{VIII.154}$$

sau, mai sugestiv,

$$kT^c = \frac{M_0 \bar{\mu} \lambda}{2} \tag{VIII.154'}$$

unde λ este parametrul cîmpului molecular, iar $\frac{1}{2}\bar{\mu}$ — momentul magnetic al unei particule. Ținînd cont de (VIII.141) rezultă

$$T^c = \frac{N \cdot \bar{\mu}^2 \cdot \lambda}{4k} \equiv \lambda C \tag{VIII.155}$$

unde

$$C \equiv \frac{N\bar{\mu}^2}{4k} \tag{VIII.156}$$

se numește constanta lui Curie (din acest caz).

În ecuația (VIII.155), factorul $\frac{1}{4}$ trebuie să se exprime în mod invariant cu ajutorul spinului S (conform definiției lui $B_S(Sx)$). Pentru $S = \frac{1}{2}$ observăm că o exprimare posibilă este

$$\frac{1}{4} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{3} = \frac{S(S+1)}{3}. \tag{VIII.157}$$

Se poate arăta că pentru un spin arbitrar [1])

$$T^c = \lambda C \tag{VIII.158}$$

[1]) Termenul de ordinul întîi în y din dezvoltarea funcției $B_S(y)$ în serie de puteri ale lui y este

$$\frac{S+1}{3S} y, \text{ astfel că}$$

$$\left.\frac{\partial B_S(y)}{\partial y}\right|_{y=0} = \frac{S+1}{3S}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$C = \frac{N\bar{\mu}^2 S(S+1)}{3k} \tag{VIII.159}$$

T^C fiind temperatura sub care e posibilă o magnetizare spontană (în cîmpul nul); o vom numi temperatură Curie. Deoarece temperatura Curie e proporțională cu parametrul cîmpului molecular este ușor de înțeles de ce în absența cîmpului molecular modelul devine paramagnetic. Două insuficiențe ale acestui model sînt evidente: parametrul cîmpului molecular λ este dat de la început (el nu este evaluat în cadrul modelului), iar motivele pentru care unele substanțe sînt feromagnetice iar altele nu, nu sînt clare.

VIII.6. INDICI CRITICI

Înainte de a trece la discutarea unor teorii statistice ale tranzițiilor de fază și stărilor critice independente sau dependente de model, rămîne să precizăm comportările singulare ale unor mărimi termodinamice în punctul critic și posibilitățile termodinamicii de a corela aceste comportări.

Comportările mărimilor termodinamice în stricta vecinătate a punctelor critice se definesc cu ajutorul așa-zișilor indici critici.

Fie ε mărimea adimensională [1])

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1 \tag{VIII.160}$$

(Observăm că $\varepsilon \to 0$ cînd $T \to T_c$). Dacă $f(\varepsilon)$ este o mărime (funcție) pozitivă și continuă într-o vecinătate (foarte mică) a lui $\varepsilon = 0$ (cu valori pozitive ale lui ε) și dacă există limita

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \equiv l \tag{VIII.161}$$

vom numi această limită indice critic al mărimii $f(\varepsilon)$. Evident, indicele critic este o mărime locală. El conține o informație mult mai redusă decît forma globală a lui $f(T)$. Cu ajutorul lui este caracterizată comportarea dominantă a mărimilor în imediata vecinătate a punctelor critice și el este consacrat atît de conceperea măsurătorilor experimentale în această zonă,

---

[1]) În general se pot considera în locul lui ε și alte mărimi cum ar fi de exemplu cele proporționale cu parametrii de ordine

$$\frac{\lambda}{n_c} \equiv n - n_c/n_c, \quad \frac{M}{M_0} \equiv \frac{M(\mathscr{H}, T^C)}{M(\mathscr{H}=0, T=0)} \text{ etc.}$$

care urmăresc dependența (liniară) a lui ln f de ln ε, cît și de relațiile termodinamice stabilite pentru acești indici. Pe baza lui (VIII.161) vom scrie

$$f(\varepsilon) \sim \varepsilon^{l} \tag{VIII.162}$$

cu avertizarea că această scriere este simbolică, neînsemnînd neapărat că

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^{l} \tag{VIII.163}$$

fiind posibil ca

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^{l}(1 + B\varepsilon^{m} + \ldots), \quad (m > 0) \tag{VIII.163}$$

fără ca valoarea l definită de (VIII.161) să se modifice.

Comportările funcțiilor cu l pozitiv sau negativ sînt ușor de înțeles: cînd l este negativ, $f(\varepsilon)$ tinde către infinit cînd ne apropiem de punctul critic, iar cînd l este pozitiv, $f(\varepsilon)$ tinde către zero în acest punct. Cînd $l = 0$ comportarea funcției $f(\varepsilon)$ nu poate fi determinată numai cu ajutorul indicelui critic. Ea poate avea o singularitate logaritmică $f(\varepsilon) \sim \ln \varepsilon$ sau limite finite la dreapta și la stînga. Se introduce atunci un alt indice l_S care să descrie tipul de singularitate, prin relația

$$l_S \equiv j + \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln |f^{(j)}(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon} \tag{VIII.164}$$

unde j este ordinul cel mai mic al derivatelor $f^{(j)}(\varepsilon)$ care diverg cînd $\varepsilon \to 0$[1]. Cînd punctul critic este atins din stînga temperaturii critice ($\theta < 0$) vom relua definițiile anterioare cu substituția $\ln \varepsilon \to \ln(-\varepsilon)$, ș.a.m.d.

Indicii critici au notații consacrate. Înainte de a le da vom introduce notațiile

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \tag{VIII.165}$$

$$\nu \equiv \frac{n - n_c}{n_c} \tag{VIII.166}$$

$$P \equiv \frac{p - p_c}{p_c}. \tag{VIII.167}$$

---

[1]) Convenim ca $l = 0$ să descrie singularitatea logaritmică a lui $f(\varepsilon)$; în caz contrar indicăm direct, indicele l_s. De exemplu, pentru $f(\varepsilon) = 1 - \varepsilon^{1/2}$, prima derivată e singulară în $\varepsilon = 0$ ca $\varepsilon^{-1/2}$. Atunci $l_s = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Notațiile consacrate α, α', β, γ, γ', δ rezultă din următoarele convenții (v. și tabelul VIII.1):

$$C_V \sim \varepsilon^{-\alpha},\ C_{\mathscr{H}} \sim \varepsilon^{-\alpha};\qquad \varepsilon \to 0^+ \begin{cases} P = 0, & \nu = 0; \\ \mathscr{H} = 0, & M = 0; \end{cases}$$

$$C_V \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'},\ C_{\mathscr{H}} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'};\qquad \varepsilon \to 0^- \begin{cases} P = 0, & \nu \neq 0; \\ \mathscr{H} = 0, & M \neq 0; \end{cases} \quad \text{(VIII.168)}$$

(C_V — căldura specifică la volum constant; $C_{\mathscr{H}}$ — căldura specifică în cîmp magnetic exterior constant; α și α' nu sînt în general egali)

$$n_l - n_g \sim (-\varepsilon)^{\beta},\quad M \sim (-\varepsilon)^{\beta},\ \varepsilon \to 0^- \begin{cases} P = 0; \\ \mathscr{H} = 0; \end{cases} \quad \text{(VIII.169)}$$

$$\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma},\quad K_T \sim \varepsilon^{-\gamma},\quad \varepsilon \to 0^+ \qquad P = \nu = H = M = 0 \quad \text{(VIII.170)}$$

$$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'},\ K_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma},\ \varepsilon \to 0^- \qquad P = \mathscr{H} = 0;\ \nu \neq 0;\ M \neq 0.$$

Tabelul VIII.1.

Definițiile indicilor critici pentru substanțele fluide și magnetice

Indicele	Definiția indicelui	Definiția vecinătății punctului critic: ε	$\frac{p-p_c}{H}$	$\frac{\eta-\eta_c}{M}$	Mărimile sau curbele la care se referă
α'	$C_{V(\mathscr{H})} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	$\neq 0$	Căldurile specifice la volum constant ($V = V_c$ sau în cîmp magnetic constant ($\mathscr{H} = 0$).
α	$C_{V(\mathscr{H})} \sim \varepsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	
β	$n_l - n_g;\ M \sim (-\varepsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq 0$	Parametrii de ordine; diagramă de echilibru gaz-lichid sau curba magnetizări spontane $M = M(T, \mathscr{H} = 0)$.
γ'	$\chi_T;\ K_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	Compresivitatea sau susceptivitatea izotermă
γ	$\chi_T;\ K_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	
δ	$p - p_c \sim \lvert n - n_c \rvert^{\delta} \operatorname{sgn}(n_l - n_g)$ $\mathscr{H} \sim \lvert M \rvert^{\delta} \operatorname{sgn} M$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	Izotermele critice
ν'	$\xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'}$	<0	0	$\neq 0$	Distanța de corelație
ν	$\xi \sim \varepsilon^{-\nu}$	>0	0	0	
η	$G(r);\ \Gamma(r) \sim \lvert r \rvert^{-(d-2+\eta)}$ (d — dimensiunea spațială)	0	0	0	Funcția de corelație biparticulă
Δ'	$\frac{\partial^l G}{\partial p^l};\ \frac{\partial^l G}{\partial \mathscr{H}^l} \equiv G^{(l)} \sim (-\varepsilon)^{-\Delta'} \cdot G^{(l-1)}$	<0	0	0	Derivatele succesive ale funcțiilor lui Gibbs în raport cu p, P sau $\mathscr{H}$,
Δ_{2l}	$G^{(2l)} \sim \varepsilon^{-2\Delta_{2l}} G^{(2l-2)}$	>0	0	0	

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\left(\chi_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right.$ este coeficientul de compresibilitate izotermă izotermă; $K_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T$ este susceptivitatea magnetică izotermă; γ și γ' pot fi diferiți);

$$p - p_c \sim |n - n_c|^{\delta} \operatorname{sgn}(n_l - n_g); \quad \varepsilon = 0; \quad n \to n_c; \quad P \neq 0$$

$$\mathscr{H} \sim |M|^{\delta} \operatorname{sgn}(M), \quad \varepsilon = 0; \quad M \to 0; \quad \mathscr{H} \neq 0. \qquad \text{(VIII.171)}$$

Se mai definesc indicii critici: ν', ν — pentru raza de acțiune a corelației biparticulă; η — pentru funcția de corelație biparticulă $\nu_2(r, T)$:

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu}(\varepsilon \to 0^+); \; \xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'} \; (\varepsilon \to 0^-) \qquad \text{(VIII.172)}$$

$$\nu_2(r, T_c) \sim r^{-(d-2+\eta)}, \; r \to \infty \; (d\text{-dimensiunea spațiului}). \qquad \text{(VIII.173)}$$

(Deoarece definesc comportarea în vecinătatea punctului critic a unor funcții statistice, ν, ν' și η se mai numesc indici critici microscopici). De asemenea, se mai introduc indicii critici Δ_l pentru derivatele de ordinul l ale potențialului Gibbs (în cazul sistemelor feromagnetice $\frac{\partial^{2l+1} G}{\partial \mathscr{H}^{2l+1}} = 0$ și indicii critici nu se definesc pentru derivatele de ordin impar

$$\left.\begin{aligned} G_p^{(l)} &\sim (-\varepsilon)^{\Delta_l} G^{(l-1)} \\ G_{\mathscr{H}}^{(l)} &\sim (-\varepsilon)^{-\Delta'_l} G^{(l-1)} \end{aligned}\right\} \varepsilon \to 0^-; \; G_{p,\mathscr{H}}^{(2l)} \sim \varepsilon^{-2\Delta_{2l}} G^{(2l-2)}, \; \varepsilon \to 0^+ \quad \nu = P = 0 \quad \text{VIII.174)}$$

Dăm valori ale indicilor critici pentru patru fluide (CO_2, Xe, Ar, He^4) și pentru substanțe magnetice (Fe, Ni, EuS, $CrBr_3$) precum și valorile lor calculate în cadrul diferitelor modele (tabelul VIII.2).

Inegalități termodinamice între indicii critici. Indicii critici determinați empiric satisfac unele inegalități stabilite pe cale termodinamică. Din păcate, pe această cale nu pot fi stabilite egalități între aceștia, astfel că nu poate fi redus numărul indicilor critici independenți în acest cadru. Pentru stabilirea unor inegalități vom pleca de la observația că dacă $f(x)$ și $g(x)$ sînt două funcții cu indicii critici l respectiv m

$$f(x) \sim x^l, \quad g(x) \sim x^m \qquad \text{(VIII.175)}$$

astfel ca pentru x pozitivi suficient de mici

$$f(x) \leqslant g(x), \qquad \text{(VIII.176)}$$

atunci

$$l \geqslant m. \qquad \text{(VIII.177)}$$

Tabelul VIII.2.

Valori experimentale şi teoretice ale indicilor critici [1] [22], [26]

Indici critici / Sistemul sau modelul	α	α'	β	γ	γ'	δ	ν	ν'	η
Bioxid de carbon (CO_2) :		$<0,1$	0,350	1,26	1,0	4,2			
Xenon (Xe)		$<0,2$	0,350	1,26		4,4			
Argon (Ar)	$<0,4$	$<0,25$	0,33	0,6	1,1				
Heliu (He^4)		0,15	0,354	1,24		3,8—4,0			
Fier (Fe)	$<0,17$	$<0,13$	0,35	1,33			0,64		0,07
Nichel (Ni)	0	$\alpha_s' = -0,3$	0,42	1,35		4,22			
EuS	0,05	$\alpha_s' = -0,15$	0,33						
$CrBr_3$			0,368	1,215		4,3			
Modelele clasice (van der Waals, Weiss)	0 (salt finit)	0 (salt finit)	1/2	1	1	3	1/2	1/2	0
Model Ising bidimensional ($d = 2$, soluţie exactă)	0 (singularitate logaritmică))	0 (singularitate logaritmică)	1/8	7/4	7/4	~ 15	1	1	1/4
Model sferic tridimensional ($d = 3$, soluţie exeactă)	$\alpha_s = -1$		1/2	2		5	1		0
Teoria Ornstein-Zernike	$\alpha_s = -1$			2		5	1		0
Model Ising tridimensional ($d = 3$, soluţie aprox.)	0,125	0,125	0,313	1,250	1,250	~ 5	0,638		0,041
Model Heisenberg tridimensional ($d = 3$, $s=1/2$, soluţie aprox.)	$\alpha_s \sim -0,1(?)$		0,345	1,375			0,702		0,043

[1] L. P. Kadanoff, Rev. Mod Phs , 39, 395 (1967)

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Într-adevăr, (VIII.176) implică $\ln f(x) \leqslant \ln g(x)$ și cum presupunem $x < 1$ (dar pozitiv) rezultă $\ln x < 0$ și deci

$$\frac{\ln f(x)}{\ln x} \geqslant \frac{\ln g(x)}{\ln x}. \qquad \text{(VIII.178)}$$

Inegalitatea (VIII.178) se menține și în limita $x \to 0^+$ în care rezultă (VIII.177).

Vom particulariza acum două relații generale, introducînd în ele parametrii termodinamici ai fluidului și ai sistemelor feromagnetice. Este vorba de relația (VIII.24) (dedusă în nota de subsol)

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{P_j} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_{X_j} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_j}\right)^2_{P_i} \Big/ \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_i}\right)^2_{P_j} \Big/ \left(\frac{\partial X_j}{\partial P_j}\right)_{P_i} \qquad \text{(VIII.179)}$$

și de relația lui Reech generalizată

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_{P_i}}{C_{X_i}} \qquad \text{(VIII.180)}$$

unde

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_T, \quad \chi_S \equiv \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_S \qquad \text{(VIII.181)}$$

$$C_{P_i} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i}, \; C_{X_i} \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i}. \qquad \text{(VIII.182)}$$

Deducerea relației (VIII.180) este simplă, dacă se folosesc proprietățile acobienilor. Vom pleca de la a doua relație (VIII.181)

$$\chi_S \equiv \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_S = \frac{\partial(X_i, S)}{\partial(P_i, S)} = \frac{\partial(X_i, S)}{\partial(X_i, T)} \frac{\partial(X_i, T)}{\partial(P_i, T)} \frac{\partial(P_i, T)}{\partial(P_i, S)} =$$

$$= \left(\frac{\partial X_i}{\partial P_i}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X_i} \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_i}.$$

Ținînd cont de definițiile (VIII.181 și 182) rezultă direct

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_{P_i}}{C_{X_i}}.$$

În cazul fluidelor neutre vom face alegerile care urmează cu rezultatele respective

$$X_i = S, \; P_i = T; \qquad X_j = V, \; P_j = -p \qquad \text{(VIII.183)}$$

$$\text{(VIII.179)} \to \chi_T(C_p - C_V) = TV\alpha_p^2 \qquad \text{(VIII.179')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde α_p este coeficientul de dilatare volumică izobară :

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(VIII.184)}$$

iar

$$\chi_{T,S} \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,S} \text{ (diferă de definiția (VIII.181))} \qquad \text{(VIII.181')};$$

$$X_i = V,\ P_i = -p;\ X_j = S,\ P_j = T \qquad \text{(VIII.185)}$$

$$\text{(VIII.179)} \rightarrow C_p(\chi_T - \chi_S) = TV\alpha_p^2;\quad C_p = \frac{TV\alpha_p^2}{\chi_T - \chi_S} \qquad \text{(VIII.181'')}$$

$$\text{(VIII.180)} \rightarrow \frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_p}{C_V} \qquad \text{(VIII.180')}$$

$$\text{(VIII.180', 181'')} \rightarrow C_V = \frac{TV\alpha_p^2 \chi_S}{\chi_T(\chi_T - \chi_S)}\,. \qquad \text{(VIII.186)}$$

În cazul sistemelor magnetice vom face următoarele alegeri ale parametrilor, cu rezultatele respective

$$X_i = S;\ P_i = T;\ X_j = M,\ P_j = \mathcal{H}\ \ (\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathcal{H}\cdot\mathrm{d}M) \qquad \text{(VIII.187)}$$

$$\text{(VIII.179)} \rightarrow K_T(C_{\mathcal{H}} - C_M) = T\alpha_{\mathcal{H}}^2 \qquad \text{(VIII.179'')}$$

unde

$$\alpha_{\mathcal{H}} \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \qquad \text{(VIII.188)}$$

iar

$$K_{T,S} \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,S} \qquad \text{(VIII.189)}$$

$$X_i = M;\ P_i = \mathcal{H};\ \ X_j = S,\ \ P_j = T \qquad \text{(VIII.190)}$$

$$\text{(VIII.179)} \rightarrow C_{\mathcal{H}}(K_T - K_S) = T\alpha_H^2;\ C_{\mathcal{H}} = \frac{T\alpha_{\mathcal{H}}^2}{K_T - K_S} \qquad \text{(VIII.179''')}$$

$$\text{(VIII.180)} \rightarrow \frac{K_T}{K_S} = \frac{C_{\mathcal{H}}}{C_M} \qquad \text{(VIII.180')}$$

$$\text{(VIII.190', 179''')} \rightarrow C_M = \frac{T\alpha_{\mathcal{H}}^2 K_S}{K_T(K_T - K_S)}\,. \qquad \text{(VIII.191)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relațiile pot fi modificate prin introducerea coeficientului

$$\alpha_M \equiv \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M \qquad \text{(VIII.192)}$$

pentru care se poate demonstra simplu relația

$$\alpha_M = -\frac{\alpha_{\mathscr{H}}}{k_T}. \qquad \text{(VIII.193)}$$

Pe baza relațiilor introduse și a condițiilor de stabilitate (care cer ca C_p, C_V, χ_T, χ_S etc. să fie pozitive) rezultă simplu o serie de inegalități pentru indicii critici.

Inegalitatea lui Rushbrooke [1], $\mathscr{H} = 0$, $\varepsilon \to 0$. Din (VIII.179''') rezultă

$$C_{\mathscr{H}} \geqslant \frac{T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2_{\mathscr{H}}}{K_T}.$$

Folosind definițiile (VIII.168, 169 și 170), conform cărora

$$C_{\mathscr{H}} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \chi_T (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \sim (-\varepsilon)^{\beta-1} \qquad \text{(VIII.194)}$$

și inegalitatea (VIII.177) (în ipoteza (VIII.176)) rezultă

$$-\alpha' \leqslant 2(\beta - 1) + \gamma'$$

sau

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geqslant 2 \quad \text{(inegalitatea lui Rushbrooke).} \qquad \text{(VIII.195)}$$

Rushbrooke a arătat că în (VIII.195) egalitatea nu se poate realiza dacă și numai dacă

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}} = 1. \qquad \text{(VIII.196)}$$

Într-adevăr, în vecinătatea punctului critic, pentru ca (VIII.195) să se realizeze, trebuie ca

$$\frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}} \sim 1 - (-\varepsilon)^x (1 + \ldots) \text{ cu } x > 0. \qquad \text{(VIII.197)}$$

Rescriem acum (VIII.179'') sub forma

$$1 - \frac{C_M}{C_{\mathscr{H}}} = \frac{T \alpha^2_{\mathscr{H}}}{C_{\mathscr{H}} K_T}$$

[1] G Rushbrooke, Journ. Chem. Phys., 39, 842 (1963); 43 3439 (1965)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și folosim (VIII.197 și 194). Se obține

$$1 - [1 - (-\varepsilon)^x (1 + \cdots)] = (-\varepsilon)^{\alpha' + 2\beta + \gamma' - 2} \quad (1 + \ldots) \qquad \text{(VIII.198)}$$

adică

$$2 + x = \alpha' + 2\beta + \gamma'$$

cu $x > 0$

Inegalitatea lui Griffith. Ca și inegalitatea lui Rushbrooke, inegalitatea lui Griffith este generală, neimplicînd presupuneri suplimentare. Ea folosește convexitatea funcției lui Helmholtz (energiei libere) $F(T, M)$ în raport cu temperatura și concavitatea în raport cu magnetizarea [1]).

Griffith a arătat că aceste proprietăți ale lui F se pot demonstra cel puțin în cazul sistemelor magnetice cu hamiltonianul de forma

$$H = H_0 - \mathscr{H}\mathscr{M} \qquad \text{(VIII.199)}$$

unde $\mathscr{H}$ este intensitatea cîmpului magnetic, iar $\mathscr{M}$ operatorul magnetizare. (Așa cum vom vedea, modelele cele mai studiate—al lui Heisenberg și al lui Ising — au această proprietate.)

Introducem funcțiile

$$F^*(T, M) \equiv (F(T, M) - F_c) + (T - T_c) S_c \qquad \text{(VIII.200)}$$

$$S^*(T, M) \equiv S(T, M) - S_c \qquad \text{(VIII.201)}$$

---

[1]) O funcție $f(x)$ se numește concavă dacă orice coardă care unește punctele $(x, f(x_1))$ și $(x_2, f(x_2))$ ale graficului funcției din planul convențional $(x, f(x))$ se află deasupra curbei sau pe curbă pentru toți $x \in (x_1, x_2)$. O funcție $f(x)$ se numește convexă dacă funcția $-f(x)$ este concavă. Este ușor de reformulat aceste definiții cu ajutorul derivatelor de ordinul doi ale funcției. Remarcăm acum că mulți coeficienți termodinamici au semne bine determinate pe baza condițiilor de stabilitate și în același timp ei se exprimă cu ajutorul derivatelor de ordinul doi ale potențialelor. De exemplu, în cazul fluidelor

$$C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \text{ și } C_p > 0 \text{ implică } \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) < 0$$

$$C_V \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \text{ și } C_V > 0 \text{ implică } \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V < 0$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \text{ și } \chi_T > 0 \text{ implică } \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0$$

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T^{-1} \text{ și } \chi_T > 0 \text{ implică } \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0.$$

Deci $G = G(T, p)$ (potențialul Gibbs) este funcție convexă în raport cu ambele argumente, iar $F = F(T, V)$ este convexă în raport cu T și concavă în raport cu V.

unde

$$F_c \equiv F(T_c, M) \tag{VIII.202}$$

$$S_c \equiv S(T_c, M). \tag{VIII.203}$$

Evident

$$S^*(T, M) = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_M \tag{VIII.204}$$

deoarece

$$S(T, M) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M. \tag{VIII.204'}$$

Fie $M_1(T_1)$ magnetizarea la temperatura $T_1 < T^c$. Considerăm „secțiunea" în funcție (VIII.200) la magnetizare constantă $M = M_1$ și la curba obținută ducem tangenta în T_1; ecuația ei este

$$f(T) = F^*(T_1, M_1) + (T - T_1)\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{T=T_1}. \tag{VIII.205}$$

Este clar că F^* ca funcție de T are aceleași proprietăți de convexitate (concavitate) ca și F, ca funcție de T, deoarece termenii introduși în plus sînt liniari în temperatură și nu-și aduc contribuția la derivatele de ordinul doi în raport cu T. F^* fiind deci funcție convexă de temperatură la M constant, rezultă că toate punctele curbei găsită prin secționarea suprafeței $F^* = F^*(T, M)$ se află sub tangenta (VIII.205); în particular și valoarea $F^*(T_c, M_1)$ trebuie să se afle sub tangentă, adică

$$F^*(T_c, M_1) \leqslant f(T_c) \tag{VIII.206}$$

sau, pe baza lui (VIII.204 și 205)

$$F^*(T_c, M_1) \leqslant F^*(T_1, M_1) - (T_c - T_1)\, S^*(T_1, M_1). \tag{VIII.207}$$

Ultima inegalitate este echivalentă cu inegalitatea

$$f^*(T_c, M_1) \leqslant F^*(T_1, 0) - (T_c - T_1)\, S^*(T_1, 0) \tag{VIII.207'}$$

deoarece de la început ne-am situat în cîmp nul și atunci relațiile

$$0 = \mathcal{H} = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_M = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M = 0$$

implică

$$F(T_1, M) = F(T_1, 0)$$

$$S(T_1, M) = S(T_1, 0) \qquad (M \leqslant M_1(T_1) \text{ în ambele cazuri}).$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Pe de altă parte, convexitatea lui F^* în raport cu T implică

$$F^*(T_1, 0) \leqslant F^*(T_c, 0) \tag{VIII.208}$$

căci tangenta la curba $F^*(T, M_1)$ este orizontală în punctul $T = T_c$: (v. (VIII.200 și 201))

$$\left.\frac{\mathrm{d}F^*(T, M_1)}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_c} = \left.\frac{\mathrm{d}F(T, M_1}{\mathrm{d}F}\right|_{T=T_c} + S_c = -S_c + S_c = 0.$$

Dar conform definiției (VIII.200)

$$F^*(T_c, 0) = 0. \tag{VIII.209}$$

Ținînd cont de (VIII.208 și 209, 207') implică

$$F^*(T_c, M_1) \leqslant -(T_c - T_1)\, S^*(T_1, 0). \tag{VIII.210}$$

Ecuația (VIII.210) este ecuația de plecare pentru stabilirea inegalității lui Griffith.

În primul rînd, din

$$\mathscr{H} = \left(\frac{\partial F^*}{\partial M}\right)_T \tag{VIII.211}$$

și (v. (VIII.171 și 169))

$$\mathscr{H}(M_1, T^c) \sim M_1^{\delta}; \quad M_1 \sim (-\varepsilon)^{\beta}$$

rezultă

$$F^*(T_c, M_1) \sim M_1^{\delta+1} \sim (T_c - T_1)^{\beta(\delta+1)}. \tag{VIII.212}$$

Pentru membrul drept al lui (VIII.210) vom folosi comportările (din vecinătatea punctului critic)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{M=0} = \frac{C}{T} \approx \frac{C}{T_c} \sim (T_c - T)^{-\alpha'}$$

astfel că

$$S^*(T_1, 0) = S_1(T_1, 0) - S(T_c, 0) \sim -(T_c - T_1)^{1-\alpha'} \tag{VIII.213}$$

Ducînd (VIII.212 și 213) în (VIII.210) și folosind (VIII.177), se obține inegalitatea lui Griffith

$$\beta(\delta + 1) \geqslant 2 - \alpha' \tag{VIII.214}$$

sau inegalitatea echivalentă

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geqslant 2 \text{ (prima inegalitate a lui Griffith) } ^{1)}. \tag{VIII.214'}$$

---

[1] R. Griffith, Phys. Rev. Lett., 14 623 (1965) (Vezi și ref. [22]).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul izotopului ^4_2He, măsurătorile experimentale dau pînă acum următoarele valori [22]

$$\alpha' \sim 0{,}15$$

$$\beta = 0{,}354 \pm 0{,}010$$

$$3{,}8 \leqslant \delta \leqslant 4{,}1$$

și rezultă

$$\{\alpha' + \beta(1 + \delta)\}_{max} = 2{,}01 > 2. \qquad \text{(VIII.215)}$$

Alte inegalități se stabilesc pe baza unor presupuneri suplimentare.

Dacă se acceptă de exemplu relațiile

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \leqslant 0 \qquad \text{pentru } \mathscr{H} \geqslant 0 \qquad \text{(VIII.216)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial \mathscr{H}^2}\right)_T \leqslant 0 \qquad \text{pentru } \mathscr{H} \geqslant 0 \qquad \text{(VIII.217)}$$

și

$$\alpha \geqslant \alpha' \qquad \text{(VIII.218)}$$

atunci se poate arăta că

$$\gamma' \geqslant \beta(\delta - 1) \text{ (a doua inegalitate a lui Griffith).} \qquad \text{(VIII.219)}$$

Modelul Ising a sugerat unele condiții pentru stabilirea unor noi inegalități (printre acestea intră și ultimele două). Conform rezultatelor obținute în cazul acestui model, se poate presupune că funcțiile de corelație sînt pozitive și monotone atît în raport cu temperatura cît și în raport cu cîmpul magnetic și atunci se poate stabili o inegalitate la care participă indici critici microscopici și macroscopici: $(2 - \eta)\nu \geqslant \gamma$ (inegalitatea lui Fisher).

VIII.7. CÎTEVA PROPRIETĂȚI CRITICE GENERALE

Modele statistice sînt testate din punctul de vedere al inegalităților anterioare deși acesta nu e un criteriu suficient de aprecire a modelelor, deoarece e posibilă satisfacerea inegalităților cu valori, obținute în cadrul modelului, suficient de depărtate de valorile experimentale. Ne vom referi mai tîrziu la aceste valori, paralel cu studierea diferitelor modele.

Înainte de a trece la expunerea unor teorii statistice ale tranzițiilor de fază, precizăm că scopul acestor paragrafe a fost să evidențieze cele mai importante proprietăți ale tranzițiilor de fază și stărilor critice așa cum se manifestă ele la nivel fenomenologic și să le compare parțial cu cele obținute în cele mai simple modele statistice. Este cunoscut faptul că termodinamica nu poate deduce pe baza unor premise proprii ecuațiile de stare, comportarea diferiților coeficienți în general și în vecinătatea stărilor critice în particular, deci nu poate deduce valorile indicilor critici,. Mai mult, am văzut că ea nu poate reduce numărul indicilor critici independenți. În accepțiunea termodinamicii, ca și a fizicii statistice, tranzițiile de fază pot fi de orice ordin. Experimentele au evidențiat pînă acum tranziții de fază de ordinele întîi și doi. Amintim că, după clasificarea lui Ehrenfest, ordinul unei tranziții de fază este dat de ordinul minim al derivatelor (potențialelor termodinamice) care au discontinuități în punctul de tranziție. Fisher a introdus o clasificare mai largă a tranzițiilor de fază în două clase numai: tranziții discontinue sau de ordinul întîi (în cursul cărora primele derivate care au discontinuități sînt derivatele de ordinul întîi ale potențialelor) și tranziții continue (în care derivatele de ordinul întîi ale potențialelor sînt continue). Prin această clasificare Fisher lasă să se înțeleagă că comportarea derivatelor de ordinul doi poate fi destul de arbitrară. Experimental se semnalează cîteva tipuri de comportări. Tranziția de fază gaz-lichid (la $T < T_c$) este discontinuă (de speța I). Tabelul VIII.2 [1]) cu valorile experimentale ale unor indici critici arată cum se comportă diverse mărimi în vecinătate punctului critic. De exemplu, în cazul CO_2, $\alpha = \alpha' \approx 0{,}1$, astfel că atît la stînga cît și la dreapta temperaturii critice, căldura specifică C_v tinde spre valori foarte mari, teoretic infinite, după legea

$$C_v \sim |\varepsilon|^{-0{,}1}.$$

În general, ramurile de la stînga și dreapta temperaturii critice nu sînt identice. Tot din același tabel se poate urmări cum tind la infinit coeficienții de compresibilitate ($\gamma' \approx 1{,}0$; $\gamma \approx 1{,}35$, deci $\chi_T \to \infty$ ca $\varepsilon^{-1{,}35}$ cînd $T > T_c$ și ca $|\varepsilon|^{-1}$ cînd $T < T_c$). Tranziția stare feromagnetică-stare neferomagtică (paramagnetică) este continuă (de speța a doua). Din tabelul VIII.2. se observă că în cazul substanțelor feromagnetice saltul căldurii specifice în punctul Curie este foarte mare, teoretic infinit și aproximativ de tip logaritmic.

De asemenea susceptivitățile magnetice devin infinite în punctul Curie. (În cazul Ni, $\gamma \approx 1{,}35$; în cazul Fe, $\gamma \approx 1{,}33$).

---

[1]) În ciuda dificultăților legate de determinarea experimentală a indicilor critici și în general a mărimilor critice, în ultimii ani s-au acumulat numeroase date experimentale în acest domeniu, paralel cu datele teoretice obținute în cadrul unor teorii și al unor modele rezolvate exact sau cu bune aproximații. Detalizarea extremă a măsurătorilor în vecinătatea stărilor critice nu a atins încă nivelul de la care se pot preciza mai mult valorile indicilor critici. În tabelu IVIII.2 apar deseori mărginiri ale indicilor critici și mai rar valori exacte. În cazul sistemelor magnetice multe date se obțin în cadrul unor experiențe de împrăștiere cu neutroni, iar în cazul fluidelor prin analiză spectroscopică.

Există o mare varietate de substanțe feromagnetice dar unii indici critici ai lor par destul de grupați. Există elemente feromagnetice (Fe, Ni, Co, pămînturile rare), aliaje feromagnetice (FeCr, FeCr, CoNi, FeNi, CoMn, NiCr, NiCu etc). precum și compuși chimici feromagnetici.

O altă clasă largă de substanțe magnetice care pot fi sediul unor tranziții de fază asemănătoare este cea a substanțelor ferimagnetice din care fac parte feritele (Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Ba\,Fe_{18}O_{27}$ etc.) și unele elemente (Sm, Eu, Gd etc.)

Caracteristica acestor substanțe constă în faptul că magnetizarea spontană este rezultatul magnetizărilor spontane în general pe direcții diferite în două sau mai multe rețele interpătrunse. În cazul acestor substanțe, temperaturile Curie se definesc ca și în cazul substanțelor feromagnetice. Nu toate substanțele ferimagnetice au însă o magnetizare spontană a cărei valoare variază monoton cu temperatura. În unele cazuri, odată cu creșterea temperaturii magnetizarea spontană totală scade, se anulează (la așa-zisa temperatură de compensație), o creștere în continuare a temperaturii conducînd la schimbarea direcției magnetizării și o creștere a valorii ei după care scade din nou pînă la anularea în punctul Curie.

Dacă suma magnetizărilor spontane din două sau mai multe rețele interpătrunse este nulă, atunci cristalele se numesc antiferomagnetice. Această proprietate o au, de asemenea, mulți compuși cristalini ca de exemplu CaO, FeO, MnO, NiO, FeS, $KMnF_3$ etc. Temperatura de tranziție din starea antiferomagnetică în cea paramagnetică se numește temperatură Néel.

Fazele feromagnetică, ferimagnetică și antiferomagnetică sînt toate faze ordonate la distanțe mari și tranzițiile de fază amintite sînt tranziții de fază ordine-dezordine. În cursul acestor tranziții căldurile specifice și susceptivitățile au variații extrem de mari și experimentele de împrăștiere a neutronilor indică o creștere puternică a secțiunilor eficace ale neutronilor lenți, dovadă a unor puternice fluctuații în sistem. Fenomenul este analog cu opalescența optică critică a lichidelor în vecinătatea stării critice.

Substanțele segnetoelectrice au, de asemenea, comportări asemănătoare cu substanțele feromagnetice. Sub temperatura Curie ele au o polarizare electrică (spontană) în cîmp electric nul; aceasta se anulează la temperaturi $T \geqslant T^0$. Indicii critici α, β, δ, γ, introduși în acest caz, descriu ca și mai înainte comportarea căldurilor specifice, a polarizării spontane și a susceptivităților dielectrice $\chi_{T(S)} \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T(S)}$ în punctul Curie.

Enumerarea tranzițiilor de fază poate continua cu schimbarea bruscă a simetriei cristalelor care se produce fie prin variația temperaturii, fie prin variația presiunii. În majoritatea cazurilor această tranziție este discontinuă (de speța I), producîndu-se cu schimb de căldură și salt în densitate. Tranzițiile în care căldura schimbată și variația densității sînt mici se apropie mult de tranzițiile continue (de speța a doua), ocupînd deci o poziție tolerată ca intermediară. Și ordonarea în substanțele segnetoelectrice este o tranziție de speța I dar foarte apropiată, în sensul acceptat anterior, de tranzițiile de speța a doua

O altă tranziție de fază este ordonarea aliajelor, fenomen care constă în formarea la anumite temperaturi a unor structuri chimice în cadrul cărora atomii componenților aliajului formează o structură ordonată, ei ocupînd cu mare probabilitate anumite locuri în cadrul rețelei. În cazul unui aliaj binar o structură simplă poate fi de tipul $ABAB\ldots$ Experiențele de împrăștiere cu neutroni permit urmărirea abaterilor atomilor de un tip de la subrețeaua corespunzătoare lor. În această tranziție saltul căldurilor specifice este finit, ea producîndu-se cu creșterea lor.

Un salt finit al căldurilor specifice se înregistrează și în tranzițiile metalelor din faza normală în cea supraconductoare, tranziții ale căror temperaturi sînt situate pînă în prezent în intervalul 0,1—20°K. Salturile ΔC ale căldurilor specifice satisfac aproximativ ecuația $\Delta C/C_{T_c-0} = -1{,}4$.

Cea mai violentă variație a căldurilor specifice se produce în tranziția heliului He^4 din faza normală, nesuprafluidă, în faza suprafluidă. Tranziția se produce la temperatura maximă [1] $T_\lambda \approx 2{,}19$°K și heliul lichid la $T > T_\lambda$ se numește He I, iar la $T < T_\lambda$, He II. Căldura specifică capătă o valoare de zece ori mari mare decît valoarea ei normală chiar pentru temperaturi depărtate de temperatura critică cu cîteva micrograde. Singularitatea este logaritmică, ambele ramuri ale căldurii specifice (la dreapta și la stînga lui T_λ) fiind teoretic infinite. Cele două ramuri formează o formă asemănătoare literei λ, de unde numele de tranziție λ pentru această tranziție.

Așa cum am semnalat la începutul acestui capitol alături de ruperea analiticității dependenței unor mărimi de altele în punctul de tranziție, ruperea simetriei sistemelor reprezintă o altă caracteristică a tranzițiilor de fază, pregnantă în tranzițiile de fază de speța a doua. În aceste cazuri, totdeauna, în punctul de tranziție, apare un nou element de simetrie a sistemului.

În sistemele feromagnetice și ferimagnetice în faza ordonată există un moment magnetic spontan care rupe izotropia fazei neordonate. La temperaturi mai mari decît cea de tranziție transformarea prin rotații simultane a tuturor spinilor nu schimbă proprietățile sistemului. Aceste transformări reprezintă noul element de simetrie, absent în faza ordonată. (De obicei, faza ordonată, stabilă la $T < T_c$, este mai puțin simetrică.) În cazul sistemelor antiferomagnetice putem relua discuția limitîndu-ne la subrețele, iar în cazul substanțelor segnetoelectrice substituind $\vec{M}$ cu polarizarea electrică $\vec{P}$. În cazul He II apare componenta suprafluidă (condensatul), absentă în He I. Condensatul este descris cu ajutorul unei funcții de undă coerente în întregul volum al fluidului. Pentru stări cu $T > T_\lambda$ faza funcției de undă este o mărime aleatoare, uniform distribuită în intervalul $[0,2\pi]$. Variația arbitrară a fazei reprezintă noul element de simetrie în acest caz.

În cazul aliajelor binare ordonate, dacă notăm cu P_{AA} și P_{AB} probabilitățile de localizare a unui atom A în subrețeaua atomilor A respectiv în subrețeaua atomilor B, atunci la temperaturi mai mari decît temperatura de ordonare, noul element de simetrie este introdus de egalitatea $P_{AA} = P_{AB}$.

[1] Pe diagrama de echilibru He I—He II temperatura de tranziție scade cu creșterea presiunii.

În cazul schimbării simetriei rețelelor din cristalele cu o anumită compoziție chimică, apariția noului element de simetrie este evidentă.

Noul element de simetrie poate apare ca urmare a unor variații foarte mici ale unor parametri ai sistemului și de aceea tranzițiile cu schimbare de simetrie se produc la valori bine determinare ale parametrilor termodinamici și nu treptat ca în cazul ionizării gazelor, de pildă.

Landau a construit o teorie termodinamică a tranzițiilor de fază cu schimbare de simetrie, introducînd un nou parametru și anume parametru de ordine cu proprietatea de a fi nul în faza mai simetrică și nenul în faza cealaltă. În exemplele date parametrii de ordine pot fi ușor identificați și în unele cazuri se pot defini direct și parametri conjugați cu ei.

În tranziția gaz-lichid (în punctul critic) parametrul de ordine poate fi $\lambda = n_l - n_g$ sau $\varphi = n - n_c$ și parametrul conjugat este potențialul chimic.

În tranziția fază feromagnetică (a rețelei unice sau a unei subrețele, cînd apar mai multe)-fază paramagnetică, parametrul de ordine este magnetizarea și parametrul conjugat cîmpul magnetic exterior. În cazul tranziției din substanțele segnetoelectrice parametrul de ordine este polarizarea dielectrică și parametrul conjugat este cîmpul electric exterior.

În schimbările de simetrii ale cristalelor parametrul de ordine devine obiect al teoriei reprezentărilor grupurilor implicate. Pentru ordonarea aliajelor binare diferența $P_{AA} - P_{AB}$ joacă rolul unui parametru de ordine. În tranziția λ el poate fi identificat cu faza funcției de undă. Parametrii de ordine sînt deseori mărimi multicomponente ($\vec{P}$, $\vec{M}$ etc.).

Odată cu introducerea într-un mod mai sistematic în teorie, proprietățile de simetrie ale sistemelor vor juca un rol important în descrierea tranzițiilor de fază.

Atît ruperea analiticității cît și a simetriei în cursul tranzițiilor de fază sînt intim corelate cu o altă caracterristică a unei clase largi de asemenea procese și anume cu creșterea puternică a fluctuațiilor în vecinătatea stărilor critice sau a punctelor de tranziție. Teoriile statistice mai recente [1]) ale tranzițiilor de fază și, în special, ale indicilor critici specifică referirea la tranzițiile de fază însoțite de fluctuații puternice, operînd printre altele cu distanțe de corelație infinite în punctele critice.

În particular, parametrii de ordine devin mărimi puternic fluctuante în punctele de tranziție și ei trebuie reconsiderați ca niște cîmpuri $\varphi(\vec{X})$, mărimi dependente de punct. Se are în vedere faptul că prin definiție parametrii de ordine sînt entități macroscopice. Cîmpul de ordine $\varphi(\vec{X})$ este esențialmente caracterizat statistic cu ajutorul funcției de corelație (corelatorul):

---

[1]) *L. P. Kadanoff* et al., Rev. Mod. Phys., 39 395 (1967).
K. G. Wilson, Phys. Rev., B 4, 3174, 3184 (1971).
A. Z. Patașinski și *V. L. Pokrovski*, **Fluctuaționnaia teoria fazovih perehodov**, Nauka, Moskva, 1975.

$K(\vec{X}, \vec{X}') = \langle \varphi(\vec{X})\ \varphi(\vec{X}') \rangle$, definită ca medie a produsului $\varphi(\vec{X}) \cdot \varphi(\vec{X}')$ în starea de echilibru termodinamic. Se presupune că

$$\langle \varphi(X)\ \varphi(X') \rangle \xrightarrow[|\vec{X}-\vec{X}'| \to \infty]{} \langle \varphi(X) \rangle\ \langle \varphi(X') \rangle .$$

În faza neordonată se impune condiția

$$K(\vec{X}, \vec{X}') \xrightarrow[|\vec{X}-\vec{X}'| \to \infty]{} 0 .$$

Plauzibilitatea acestor condiții poate fi ușor verificată în cadrul exemplelor date. De exemplu, în tranziția lichid-gaz

$$K(\vec{X}, \vec{X}') \equiv \langle (n(\vec{X}) - n_c)\ (n(\vec{X}') - n_c) \rangle$$

și

$$K(X, X') \xrightarrow[\substack{|\vec{X}-\vec{X}'| \to \infty \\ T > T_c}]{} 0$$

deoarece sistemul e omogen și $\langle n(\vec{X}) \rangle = n_c$.

La temperaturi $T < T_c$ se produce separarea fazelor și în fiecare fază $\langle n(\vec{X}) \rangle \neq n_c$; deci corelatorul are o valoare finită, nenulă în limita asimptotică.

În cazul lichidului suprafluid și al supraconductoarelor corelatorul e definit prin

$$K(\vec{X}, \vec{X}') \equiv \langle \psi(\vec{X}) \psi^*(\vec{X}') \rangle$$

unde $\psi(\vec{X})$ este funcția de undă.

La distanțe mari modulele funcțiilor de undă sînt practic independente și deci

$$K(\vec{X}, \vec{X}') = \langle |\psi(\vec{X})| \rangle \cdot \langle |\psi(\vec{X}')| \rangle \cdot \langle e^{i(\omega(\vec{X}) - \omega(\vec{X}'))} \rangle$$

unde $\omega(\vec{X})$ este faza lui $\psi(\vec{X})$. În starea ordonată (suprafluidă sau supraconductoare) ultima medie este egală cu unitatea în limita $|\vec{X} - \vec{X}'| \to \infty$, iar în faza neordonată ea este nulă, fazele fiind presupuse absolut întîmplătoare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VIII.8. VALORILE CLASICE ALE INDICILOR CRITICI

Modelul van der Waals. Vom numi clasice valorile indicilor critici în modelele van der Waals și Weiss. Pentru stabilirea valorilor acestor indici, în modelul van der Waals, vom pleca de la ecuația (VIII.5″) scrisă în mărimi reduse pe care o rescriem cu ajutorul mărimilor adimensionale

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T}$$

$$r \equiv \frac{V - V_c}{V_c} = \frac{v - v_c}{v_c} = -\frac{n - n_c}{n_c}\frac{n_c}{n} = -\frac{n_c}{n} \cdot \nu \quad \text{(v. (VIII.166))} \qquad \text{(VIII.220)}$$

$$P = \frac{p - p_c}{p_c}$$

obținînd, după eliminarea numitorilor, ecuația

$$[4+2r+r^2+P(1+2r+r^2)]\,(2+3r) = 8(1+\varepsilon)\,(1+2r+r^2) \qquad \text{(VIII.221)}$$

și apoi, după reducerea termenilor asemenea, ecuația

$$2P\left(1 + \frac{7}{2}r + 4r^2 + \frac{3}{2}r^3\right) = -3r^3 + 8\,\varepsilon(1 + 2r + r^2). \qquad \text{(VIII.221′)}$$

În teoria lui van der Waals căldura specifică C_V rămîne finită în punctul critic deci $\alpha = \alpha' = 0$; se poate arată că ea este discontinuă, avînd un salt finit[1].

---

[1] Mai exact, se poate arăta că

$$C_V(T) = \begin{cases} C_{V_{id}} + ANk\,(1 - D\varepsilon + \ldots) & T < T_c \\ C_{V_{id}} & T > T_c \end{cases}$$

Un asemenea rezultat trebuie căutat în cadrul modelelor statistice care conduc la ec. van der Waals—Maxwell; așa cum am văzut în §VIII.2, un asemenea model este cel al lui Lebowitz—Penrose în care, cf. (VIII.73), se obține funcția lui Helmholtz:

$F = F_1 \equiv F^{SD} - \alpha N^2/V$ pentru $T > T_c$, cînd $f(n)|_T$ este convexă

$$F = \begin{cases} F_1 \;;\; V_g < V < V_l : \\ F_2 \equiv \text{a.c. } F_1 = \left.\dfrac{\partial F_1}{\partial V}\right|_{V_{g,l}} \cdot (V - V_{g,l}) + F_1(V_{g,l}) \;;\; V_l < V < V_g \;; \end{cases} \Big\} T < T_c \;;$$

unde $V_{g,l}\,(T)$ sînt soluțiile ecuației $\left.\dfrac{\partial F_1}{\partial V}\right|_{V_g} = \left.\dfrac{\partial F_1}{\partial V}\right|_{V_l}$.

Pentru $T > T_c$ rezultă deci $C_V^{(1)} = -T\dfrac{\partial^2 F_1}{\partial T^2} = -T\dfrac{\partial^2 F^{SD}}{\partial T^2} = C_{V_{id}}$ în timp ce pentru $T < T_c$, $V \in [V_l, V_g]$ se obține $C_V^{(2)} = -T\dfrac{\partial^2 F_2}{\partial T^2}$ care depinde de T deoarece F_2 depinde de T și prin intermediul soluțiilor $V_{g,l}\,(T)$, fapt ce conduce la apariția unor termeni suplimentari în $C_V^{(2)}$, în raport cu $C_V^{(1)}$.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În vecinătatea lui T_c curba de echilibru vapori-lichid în coordonate (T,n) se comportă ca parabola $|n - n_c| \sim |T - T_c|^{1/2}$, deci $n_l - n_g \sim |T - T_c|^{1/2}$ în această vecinătate și $\beta = 1/2$[1]).

Pentru determinarea lui γ (v. (VIII.170)) se urmărește comportarea coeficientului de compresibilitate izotermă pe izocora critică ($r = 0$), cînd $T \to T_c$. Evident

$$(-VK_T)^{-1} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{p_c}{V_c}\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T \qquad \text{(VIII.222)}$$

și, cu (VIII.221'), rezultă

$$(-VK_T)^{-1} = \frac{p_c}{V_c}\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r=0,\,T} = \frac{p_c}{V_c}(-6\varepsilon). \qquad \text{(VIII.223)}$$

În consecință, $\gamma = 1$. Analog se determină $\gamma' = 1$. Din (VIII.171) remarcăm că δ este un indice pentru izoterma critică ($\varepsilon = 0$) și vom pleca de la această izotermă, a cărei ecuație, cf. (VIII.221'), este

$$P = -\frac{3}{2}v^3\left(1 + \frac{7}{2}r + 4r^2 + \frac{3}{2}r^3\right) = -\frac{3}{2}r^3\left(1 - \frac{7}{2}r + \cdots\right). \qquad \text{(VIII.224)}$$

Rezultă deci direct $\delta = 3$. Un calcul puțin mai atent conduce și la coeficienții de proporționalitate și se poate remarca inegalitatea unor coeficienți pentru comportările la stînga și la dreapta (de exemplu în cazul lui K_T, $\gamma = \gamma' = 1$, dar coeficienții de proporționalitate pentru $\varepsilon > 0$ și $\varepsilon < 0$ diferă).

---

[1]) În vecinătatea punctului critic $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ are următoarea dezvoltare în serie

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\lambda(V - V_c)^2 - \theta(T - T_c) \equiv -\lambda' r^2 - \theta'\varepsilon$$

deoarece $\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_C = \left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_C = 0$. În plus λ, θ, λ', θ', sînt pozitive decarece $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T>T_c}$ este totdeauna negativă. Din condiția (v. fig. VIII. 2) $\int_l^g d\mu = \int_l^g V \cdot dp = 0$ care poate fi rescrisă ca $\int_l^g (V - V_c)\,dp = \int_l^g (V - V_c)\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) \cdot dV = 0$ $\left(\text{deoarece } \int_l^g dp = 0\right)$ și din dezvoltarea în serie considerată, rezultă simplu prin integrare că $V_l - V_c = -(V_g - V_c)$.

Introducem acum dezvoltarea în serie în condiția $\int_l^g dp = \int_l^g \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) dV$ și folosim ultimul rezultat, obținînd $V_g - V_c = V_c - V_l = \left[\frac{3\theta}{\lambda}|\varepsilon|\right]^{1/2}$. De aici se obține simplu $|n - n_c| \sim |n_l - n_g| \sim |\varepsilon|^{1/2}$.

Rezumînd, modelul van der Waals, conduce la următoarele valori pentru indicii critici

$\alpha = \alpha' = 0$ (căldura specifică e discontinuă, dar finită, în punctul critic, la dreapta și la stînga temperaturii critice avînd un salt finit în punctul critic; derivata ei e de asemenea continuă, pe fiecare ramură, deci $\alpha_S = \alpha'_S = 0$);

$\beta = \frac{1}{2}$ (diferența $n_l - n_g$ tinde către zero odată cu ε, ca $\varepsilon^{1/2}$);

(VIII.225)

$\gamma = \gamma' = 1$ (coeficientul de compresibilitate izotermă tinde la infinit cînd $T \to T_c$, atît la stînga, cît și la dreapta lui T_c, după legea ε^{-1});

$\delta = 3$ (diferența $p - p_c$ tinde, la temperatură egală cu temperatura critică, către zero, după legea $|n - n_c|^3$, atunci cînd densitatea n tinde către densitatea critică).

Modelul Weiss Calculînd acum indicii critici în modelul lui Weiss al cîmpului molecular vom deduce aceleași valori pentru indicii critici α, α', β, γ, γ', δ. Considerăm inițial cazul spinului $S = 1/2$. Conform relațiilor (VIII.143 și 146) ecuația de stare a substanței magnetice este

$$M = M_0 \text{th}\left\{\frac{1}{2}\beta\bar{\mu}(\mathcal{H} + \lambda M)\right\}. \tag{VIII.226}$$

În mărimile reduse

$$\sigma \equiv \frac{M}{M_0} \equiv \frac{M(T, \mathcal{H})}{M(0, 0)} \tag{VIII.227}$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^C} \tag{VIII.228}$$

ecuația (VIII.226) capătă forma

$$\sigma = \text{th}\left(\frac{1}{2}\frac{\bar{\mu}\mathcal{H}}{kT} + \frac{\sigma}{\tilde{T}}\right) \tag{VIII.229}$$

deoarece, conform cu (VIII.154')

$$kT^C = \frac{M_0\bar{\mu}\lambda}{2}.$$

Pentru a face mai comode dezvoltările în serie, folosim indentitatea

$$\text{th}(x + y) = \frac{\text{th}\, x + \text{th}\, y}{1 + (\text{th}\, x)(\text{th}\, y)} \tag{VIII.230}$$

cu

$$x \equiv \frac{\bar{\mu}\mathcal{H}}{2kT} \quad \text{și} \quad y \equiv \frac{\sigma}{\tilde{T}} \tag{VIII.231}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și din (VIII.229) rezultă

$$\text{th}\frac{\bar{\mu}\mathcal{H}}{2kT} \equiv h = \frac{\sigma - \text{th}(\sigma/\tilde{T})}{1 - \sigma\,\text{th}(\sigma/\tilde{T})}. \qquad \text{(VIII.232)}$$

În vecinătatea lui $\tilde{T} = 1 (T = T^c)$ și ale celorlalte valori ale punctului critic ($\mathcal{H} = 0$, $M = 0$), argumentele funcțiilor th sînt mici (pentru σ vezi definiția (VIII.227)) și reținem numai termenii pînă la puterea a cincea din dezvoltările în serie

$$\text{th}\, x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \ldots \qquad \text{(VII.233)}$$

În această aproximație, după calcule simple, se obține următoarea dezvoltare a lui (VIII.232)

$$h = \sigma\left(1 - \frac{1}{\tilde{T}}\right) + \sigma^3\left(\frac{1}{3\tilde{T}^3} + \frac{1 - 1/\tilde{T}}{\tilde{T}}\right) + O(\sigma^5). \qquad \text{(VIII.234).}$$

Indicii δ, γ, γ' și β (v. (VIII.171 și 170)) se deduc direct din (VIII.234). Pentru determinarea lui δ ne situăm pe izoterma critică ($\varepsilon = 0$, $\tilde{T} = 1$), considerăm $\mathcal{H}$ și M mici și din (VIII.234) obținem

$$h = \text{th}\left(\frac{\bar{\mu}H}{2kT^c}\right) = \frac{1}{2kT_c}\bar{\mu}\,\mathcal{H} + O(\mathcal{H}^3) = \frac{\sigma^3}{3} + O(\sigma^5) =$$

$$= \frac{1}{3}\left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + O(\sigma^5) \qquad \text{(VIII.235)}$$

deci $\delta = 3$. (Un calcul mai atent arată că se obține un coeficient de proporționalitate diferit de cel din cadrul modelului van der Waals.) Pentru calcularea indicilor γ și γ' se exprimă susceptivitatea magnetică izotermă K_T în cîmp nul astfel (v. (VIII. 141, (156)).

$$K_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathcal{H}=0,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \Bigg|_{\mathcal{H}=0} =$$

$$= M_0 \cdot \frac{1}{2}\frac{\bar{\mu}}{kT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T = \frac{C}{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T. \qquad \text{(VIII.236)}$$

Derivăm acum în raport cu h egalitatea (VIII.234) ținînd cont că $T \approx T^c$ (constant) și rezultă relația

$$1 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \left[\left(1 - \frac{1}{\tilde{T}}\right) + 3\sigma^2\left(\frac{1}{3\tilde{T}^3}\right) + O(\sigma^4)\right] \qquad \text{(VIII.237)}$$

BCU "SI" CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

din care se scoate $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_T$ și se substituie în (VIII.236) ajungînd la exprimarea

$$K_T = \frac{C}{T}\left[\frac{\varepsilon}{\tilde{T}} + \frac{\sigma^2}{\tilde{T}^3} + O(\sigma^4)\right]^{-1}. \tag{VIII.238}$$

Pentru $T > T^C$, $M = 0$ cînd $\mathscr{H} = 0$, deci $\sigma = 0$ și (VIII.238) se rescrie ca

$$K_T = \frac{C}{T}\left(\frac{T^C}{T}\,\frac{T - T^C}{T}\right)^{-1} = \frac{C}{T - T^C} \tag{VIII.239}$$

deci $\gamma = 1$.

Pentru $T < T^C$ trebuie să evaluăm σ^2 în (VIII.238).

Pentru aceasta, reluăm (VIII.234) pentru $\mathscr{H} = 0$ (deci și $h = 0$) și $T \lesssim T^C$, și exprimăm σ^2 după simplificarea lui σ

$$\sigma^2 = \frac{\frac{T^C}{T} - 1}{\frac{T^{C\,3}}{3T^3} + \frac{T^C}{T}\left(1 - \frac{T^C}{T}\right)} + \cdots \approx 3\left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \frac{T^C - T}{T^C} \sim 3\varepsilon. \tag{VIII.240}$$

Amintindu-ne definiția lui β (v. (VIII.169)) și că $\sigma \equiv \frac{M(0,\,T)}{M(0,\,0)}$ din (VIII.240) rezultă întîi $\beta = 1/2$. Substituind apoi (VIII.240) în (VIII.238) se deduce

$$K_T \approx \frac{1}{2}\frac{C}{T}(-\varepsilon)^{-1} \tag{VIII.241}$$

de unde, $\gamma' = 1$. Astfel susceptivitatea magnetică în modelul lui Weiss, tinde către infinit cînd $T \to T^C$ (de la stînga sau de la dreapta) după legea $|\varepsilon|^{-1}$, avînd o comportare asemănătoare cu cea a compresivității izoterme în modelul van der Waals. Pentru determinarea indicilor α și α' se pleacă de la formula

$$F(T, M) = NkT\left[-\ln 2 + \frac{1}{2}\ln(1 - \sigma^2) + \ldots + \frac{1}{2}\sigma\,\ln\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right) - \frac{\sigma^2}{2\tilde{T}}\right] \tag{VIII.242}$$

obținută din (VIII.139 și 138) (cu substituția corespunzătoare a lui Sx cu y (v. (VIII.147)) și luînd $S = \frac{1}{2}$. Se constată atunci că

$$C_M = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_M = 0. \tag{VIII.243}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu această valoare a lui C_M, din (VIII'. 179''') se deduce

$$C_{\mathscr{H}} = TK_T^{-1}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2_{\mathscr{H}}. \qquad \text{(VIII.244)}$$

În limita cîmpului nul ($\mathscr{H} = 0$) se obține

$$C_{\mathscr{H}} = \begin{cases} 0 & T > T \\ \frac{3}{2}Nk[1 + O(-\varepsilon) + \ldots], & T \lesssim T \end{cases} \qquad \text{(VIII.246)}$$

deci $\alpha = \alpha' = \alpha'_S = \alpha_S = 0$. Pentru spinul 1/2 saltul acestei călduri în punctul critic este deci finit și egal cu $\frac{3}{2}Nk$.

Se poate arăta că variind spinul S indicii critici nu se modifică, ci numai coeficienții de proporționalitate. Această proprietate se bazează pe posibilitatea de a deduce o lege a stărilor corespondente și în cadrul modelului Weiss, analoagă ecuației deduse în modelul van der Waals. Folosind (VIII.158 și 159) se elimină parametrul cîmpului molecular din ecuația de stare (VIII.146)

$$M = M_0 B_S(\beta\bar{\mu}S(\mathscr{H} + \lambda M)); \qquad \text{(VIII.246)}$$

se obține

$$\sigma \equiv \frac{M}{M_0} = B_S\left(\widetilde{\mathscr{H}} + \frac{3S}{S+1}\frac{\sigma}{\tilde{T}}\right) \qquad \text{(VIII,247)}$$

unde

$$\widetilde{\mathscr{H}} \equiv \beta\bar{\mu}S\mathscr{H} \qquad \text{(VIII.248)}$$

este o mărime adimensională. Analogia cu (VIII.229) este evidentă.

În concluzie, comportarea mărimilor în punctul critic este descrisă ca și în cazul modelului van der Waals : căldura specifică e discontinuă dar are un salt finit ($\alpha = \alpha' = 0$) ; susceptivitatea magnetică e infinită atît la stînga cît și la dreapta temperaturii critice ($K_{\mathscr{H}=0} \sim \varepsilon^{-1}$)($\gamma = \gamma' = 1$), etc. Pentru sistemele fluide și magnetice indicii critici determinați experimental indică valori (care prin extrapolare tind la infinit), ale căldurii specifice la stînga temperaturii critice [valorile tipice pentru α' variază între 0 (singularitate logaritmică) și 0,2] și valori infinite (în ambele părți ale temperaturii critice) pentru susceptivități (valorile tipice obținute pentru γ' se situează între 1,1 și 1,4). Valorile tipice găsite pentru β se află între 0,3—0,5. Aceste valori experimentale ne permit să sesizăm calitățile și limitele modelelor clasice. Deficiența cea mai mare a lor se referă la comportarea căldurilor specifice.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IX.

STATISTICA REȚELEI

IX.1. MODELE ÎN TEORIA STATISTICĂ A REȚELEI

Lista modelelor pentru sisteme neideale, rezolvate exact în fizica statistică este relativ restrînsă (în comparație cu cea a modelelor pentru sistemele ideale) și, mai mult, rezultatele exacte sînt de multe ori neconvingătoare. Puține modele rezolvate exact rămîn după trecerea prin furcile caudine ale experiențelor de determinare a proprietăților din cursul tranzițiilor de fază. Modelele cu tranziții de fază sînt cele mai dificile și cele mai lucrate modele ale fizicii statistice. Importanța lor este în egală măsură legată de practică cît și de fundamentarea teoriei statistice. Printre acestea amintim : modelul lui Lebowitz și Penrose (în care se demonstrează riguros existența unei tranziții de fază de ordinul întîi — condensația Van der Waals împreună cu regula Maxwell) ; modelul lui Ising (cu cazuri rezolvabile exact și aplicabile atît sistemelor magnetice cît și rețelelor de gaz, în general fiind un model tipic în statistica rețelelor) ; modelul lui Heisenberg (realist ca premise dar dificil de rezolvat, nefiind date rezolvări exacte nici în cazurile cele mai simple ; e aplicabil sitemelor magnetice, și în general, rețelelor cuantice de spini) ; modelul Bardeen-Cooper-Schriffer (unul din cele mai fructuoase modele ale fizicii statistice cuantice, în care se realizează tranziția de fază stare normală (nesupraconductoare) - fază supraconductoare) ; modelul Feynman - Landau (model al lichidelor cuantice, în care se obține tranziția de fază lichid normal (nesuprafluid) - lichid suprafluid) etc. Așa cum am mai precizat, toate aceste modele se definesc în esență cu ajutorul hamiltonienilor aleși.

Modelul lui Ising este un model, în esență, clasic (într-un anumit sens, hibrid) ; el este un model de rețea cu particule care au proprietăți pur cuantice (spin) descrise clasic. La prima vedere el pare o caricatură a modelelor cuantice cum ar fi de pildă modelul Heisenberg. Totuși, și din punctul de

vedere al corespondenței cu aceste modele, el poate fi acceptat, nu numai ca un model statistic independent. Medierea statistică îl apropie și mai mult de celelalte modele mai realiste.

În plus poate fi rezolvat exact și prin aceasta ar putea avea un rol euristic, sugerînd metode și rezultate.

Modelul a fost elaborat în anul 1925 de către Ising pentru descrierea statistică a substanțelor feromagnetice. Teoria statistică a feromagnetismului dezvoltată pînă în prezent a devenit un constituent fundamental al fizicii statistice în general și al teoriei tranzițiilor de fază în special. Se știe că în unele metale (ca de exemplu Fe și Ni) apare un cîmp magnetic macroscopic (o magnetizare) în urma orientării spontane a unei părți din spinii atomici. Magnetizarea depinde de temperatură, scăzînd o dată cu creșterea ei. La o anumită temperatură numită temperatură Curie (și în cîmp magnetic exterior nul) magnetizarea dispare. (În cîmp extern ea reapare chiar la aceste temperaturi mari.) Temperatura Curie este astfel temperatura unei tranziții de fază din starea feromagnetică în starea neferomagnetică. Această tranziție de fază este continuă (de speța a doua), derivatele de ordinul întîi ale potențialelor termodinamice variind continuu la trecerea prin punctul de tranziție. În particular, entropia și parametrul de ordine — magnetizarea — variază continuu în punctul de tranziție, ultimul anulîndu-se continuu. Discontinuitățile apar, însă, în primul rînd în mărimile termodinamice exprimate cu ajutorul derivatelor de ordinul doi ale potențialelor termodinamice. De exemplu, căldurile specifice în cîmp exterior nul (deci constant) suferă salturi și experimental (prin extrapolare) se constată că aceste salturi sînt infinite, căldurile specifice tinzînd la infinit la stînga temperaturii Curie. De asemenea, tinzînd la infinit, oricare ar fi sensul din care ne apropiem de punctul critic, susceptivitățile magnetice. Experimental se poate deduce și natura acestor singularități astfel că în cadrul modelelor vom urmări nu numai obținerea singularităților în mare în punctele critice ci a singularităților de o anumită natură. Ising a studiat rețeaua unidimensională de spini, în care — așa cum vom vedea — nu e posibilă existența unei magnetizări spontane și deci nici a unei tranziții de fază, la temperaturi nenule. (În alte modele unidimensionale, ca de pildă cel al lui Kac, Uhlenbeck și Hemmer, cu interacție la distanță, e posibilă realizarea unei tranziții de fază, ca de exemplu condensarea.) Modelul Ising unidimensional se rezolvă simplu exact. Modelul bidimensional este mult mai dificil de rezolvat exact. Soluția a fost dată pentru prima oară de Onsager, în 1944 și ea a constituit în același timp prima demonstrație exactă pe cale statistică a existenței (în cadrul unui model), a tranziției de fază.

Anterior modelul bidimensional a fost studiat de Peierls (1936) și Kramers și Wannier (1941), ultimii introducînd și noțiunea de rețea duală. Presupunînd că există o tranziție de fază, ei au determinat temperatura de tranziție.

Modelul Ising este aplicabil la descrierea unor sisteme și fenomene extrem de diverse: magnetice (feromagnetice, antiferomagnetice, ferimagnetice) și nemagnetice (segnetoelectrice, aliaje binare, topituri, rețele de gaz, adsorbția pe suprafețe), macromoleculare (polipeptide, structuri ADN) etc. Spre

deosebire de alte modele mai realiste (cum ar fi cel al lui Heisenberg) modelul Ising este relativ simplu rezolvabil exact.

Modelul Heisenberg este tot un model de rețea de spini, fiecărui nod al rețelei asociindu-se momentul magnetic total al atomului reprezentat cu ajutorul operatorului (vectorial tridimensional) de spin, $\vec{S}$. Interacția dintre atomii din vecinătățile (nodurile) cele mai apropiate este descrisă în cadrul modelului Heisenberg de hamiltonianul (operator)

$$H_0^{\mathscr{H}} = -\sum_{\langle i,j\rangle} J\,\vec{S}_i\vec{S}_j \qquad \text{(IX.1)}$$

unde $\vec{S}_i$ și $\vec{S}_j$ sînt operatorii de spin pentru particulele din nodurile i respectiv j, iar $\sum_{\langle i,j\rangle}$ se extinde numai la perechile de noduri cele mai apropiate. Alte modele, cum ar fi modelul lui Weiss, descriu rezultatele interacției dintre spini cu ajutorul unui cîmp molecular efectiv.

În strînsă legătură cu aceste modele s-a dezvoltat teoria statistică a spectrului de vibrație în rețeaua cristalină și a defectelor de rețea.

Sistemul modelat prin model Ising este imaginat ca o distribuție de N puncte fixate (numite noduri ale rețelei) într-o rețea periodică d-dimensională. Fiecărui nod i se asociază o mărime numită variabilă de spin, care poate lua numai două valori (de exemplu, putem totdeauna presupune $s_i = \pm 1$ $(i = 1 : N)$. Mulțimea valorilor $\{s_i\}$ $i = 1 : N$, definește „configurația" sistemului și nu apar alte variabile (interne) ale sistemului. Vom numi nodurile pentru care $s_i = +1$ (-1) noduri ocupate cu spin orientat în sus (jos). În absența cîmpului magnetic exterior hamiltonianul corespunzător configurației $\{s_i\}$ este presupus de forma

$$H^I_{0\{s_i\}} = -\sum_{\langle i,j\rangle} \varepsilon_{ij} S_i S_j \qquad \text{(IX.2)}$$

suma avînd aceeași semnificație ca în (IX.1) [între $\langle i, j\rangle$ și $\langle j, i\rangle$ nu se face distincție, deci perechea $\langle i, j\rangle$ apare o singură dată în (IX.2)].

Suma după $\langle i, j\rangle$ conține astfel un număr de termeni egal cu produsul dintre numărul perechilor în care ambii indici diferă, adică $N/2$ și numărul γ al nodurilor vecine cele mai apropiate. γ depinde, evident, de forma rețelei, el fiind egal cu 2 în cazul rețelei unidimensionale, cu 4 în cazul rețelei bidimensionale pătratice, cu 6 în cazul rețelelor tridimensionale cubice simple și cu 8 în cazul rețelei tridimensionale cubice cu volum centrat.

Energiile de interacție ε_{ij} se consideră constante date și, împreună cu γ, depind de geometria rețelei. Modelele izotrope se caracterizează prin independența energiilor de interacție ε_{ij} de direcție sau pereche $(\varepsilon_{ij} = \varepsilon)$ și deci prin hamiltonianul

$$H'_{0\{s_i\}} = -\varepsilon \sum_{\langle i,j\rangle} S_i S_j \qquad \text{(IX.3)}$$

fε > 0 corespunde sistemelor feromagnetice, iar $\varepsilon < 0$ — sistemelor anti-(eromagnetice).

În prezența cîmpului magnetic exterior caracterizat prin $\mathcal{H}$, hamiltonianul sistemului (în care nu se include hamiltonianul cîmpului ci numai cel de interacție) este

$$H^i_{\{s_i\}} = H^i_{0\{s_i\}} - \mathcal{H} \sum_{i=1}^{N} s_i. \tag{IX.4}$$

Evident, $\mathcal{H}$, ca și ε, are dimensiunea energiei, el fiind de fapt definit atît de cîmpul exterior cît și de momentul magnetic al particulelor din nodurile rețelei.)

Multe din modelele izotrope ale sistemelor clasice de spini sînt descrise cu ajutorul hamiltonienilor de tipul

$$H^{(D)}_{\{S_i\}} = -J \sum_{\langle i,\, j\rangle} \vec{S}^{(D)}_i \vec{S}^{(D)}_j \tag{IX.5}$$

unde $\vec{S}^{(D)}_i$ sînt vectori unitari D-dimensionali, iar J energia de interacție a perechii de noduri $\langle i, j\rangle$ cele mai apropiate cu spinii paraleli. Notînd cu $\{S_{i_n}\}_{n=1:D}$ coordonatele carteziene ale vectorilor $\vec{S}^{(D)}_i$ $(i = 1 : N)$, rezultă

$$\sum_{n=1}^{D} S^2_{i_n} = 1, \quad \vec{S}^{(D)}_i \vec{S}^{(D)}_j = \sum_{n=1}^{D} S^{(D)}_{i_n} S^{(D)}_{j_n}. \tag{IX.6}$$

Dacă $D = 1$ modelele descrise de (IX.5) sînt modele Ising. Spinii reprezintă pur și simplu niște săgeți unidimensionale cu două orientări discrete: $+1$ (sus) și -1 (jos).

După natura rețelei spațiale, modelele Ising pot fi atunci uni, bi sau tridimensionale — în funcție de dimensiunea d a rețelei. Cele două valori D și d nu se condiționează în cadrul modelelor statistice, deoarece, chiar descris clasic, spinul e considerat o variabilă dinamică.

Modelele cu $D > 1$ nu mai reprezintă modele Ising.

Pentru $D = 2$, hamiltonianul (IX.5) definește așa-zisul model plan al lui Heisenberg sau modelul rotatorului plan, modelul plan clasic; el a fost folosit în studiul tranzițiilor de fază suprafluidă ale lichidelor Bose.

Pentru $D = 3$, hamiltonianul ((IX.5) definește modelul clasic al lui Heisenberg — care poate fi conceput ca un caz limită al modelului lui Heisenberg cuantic cînd numărul $2s + 1$ al valorilor numărului magnetic este considerat infinit. Modelul nu e aplicabil la temperaturi joase (nu descrie corect efectele cuantice domiante aici) dar e aplicabil în vecinătatea temperaturilor critice, pentru calcularea indicilor critici.

Stanley a considerat modelul limită $D \to \infty$, arătînd că el are soluții simple chiar pentru $d = 3$ (rețea spațială tridimensională), dimensiune spațială pentru care a fost dată o rezolvare exactă, pînă acum, a unui singur alt model — modelul sferic Berlin-Kac sau aproximația sferică a modelului Ising. Din păcate, aceste modele s-au arătat a fi echivalente,

O generalizare a modelelor 5 s-ar obține renunțînd la condiția de izotropie și la condiția de limitare a interacției la nodurile (vecinătățile) cele mai apropiate; asemenea modele nu au fost încă rezolvate exact. Toate aceste modele care au intrat în discuție pot fi deci definite de hamiltonianul de tipul lui (IX.4) cu D, d și $\mathcal{H}$ date,

Proprietățile termodinamice se calculează plecînd de la suma de stare (N-fixat)

$$Z_N(\mathcal{H}, T) = \sum_{\{S_i\}} e^{-\beta H_{\{S_i\}}} \quad (i = 1 : N) \tag{IX.7}$$

unde suma $\sum_{\{S_i\}}$ se extinde la toate „configurațiile" $\{S_i\}$ posibile ale sistemului celor N particule, iar $H_{\{S_i\}}$ este hamiltonianul pentru o configurație, $\{S_i\}$. La calcularea proprietăților termodinamice trebuie să avem în vedere că $\mathcal{H}$ este un parametru termodinamic (intensiv) conjugat cu magnetizarea M care apare în același timp explicit în hamiltonianul microscopic și că unele proprietăți termodinamice se definesc la $\mathcal{H}$ = constant nenul sau nul iar altele la $\mathcal{H}$ variabil.

IX.2. MODELUL ISING UNIDIMENSIONAL

Rețeua de spini. Presupunînd că rețeaua are N noduri, în ipoteza că interacția este „anizotropă" și se realizează numai între nodurile cele mai apropiate, hamiltonianul unei configurații $\{s_i\}_{i=1:N}$ date a rețelei Ising ($D = 1$) unidimensionale ($d = 1$) (fig. IX.1), în cîmp nul, este de forma simplă

$$H_0^i = -\sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1} \tag{IX.8}$$

unde J_i este energia de interacție dintre spinii din nodurile i și $i + 1$.

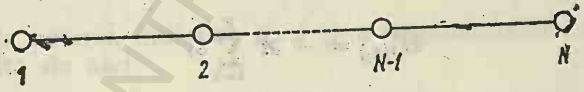


Fig. IX.1

Funcția de partiție în care apare sumarea după toate configurațiile $\{s_i\}_{i=1:N}$ ($s_i = \pm 1$) posibile, conține 2^N termeni și are expresia

$$Z_N^{(\mathcal{P})} = Z_N(T, J_1, \ldots, J_N) = \sum_{s_1=-1}^{+1} \sum_{s_2=-1}^{+1} \cdots \sum_{s_N=-1}^{+1} \exp\left(\sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{J}_i s_i s_{i+1}\right) \tag{IX.9}$$

unde

$$\mathcal{J}_i \equiv \beta J_i = J_i/kT \tag{IX.10}$$

este o mărime adimensională. Putem determina Z_N, exprimînd Z_{N+1} — suma de stare pentru rețeaua lungită cu un nod — prin Z_N, adică stabilind

o relație de recurență. Evident

$$Z_{N+1}^{(T)} = \sum_{s_N} \left\{ \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_{N-1}} \left[\exp \left(\sum_{i=1}^{N-2} \mathscr{J}_i s_i s_{i+1} \right) \exp \left(\mathscr{J}_{N-1} s_{N-1} s_N \right) \times \right. \right.$$

$$\left. \left. \times \left[\sum_{s_{N+1}} \underbrace{\exp \left(\mathscr{J}_N s_N s_{N+1} \right)}_{2 \operatorname{ch} \mathscr{J}_N s_N = 2 \operatorname{ch} \mathscr{J}_N (s_N = \pm 1)} \right] \right] \right\} = 2 \operatorname{ch} \mathscr{J}_N \sum_{s_N} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_{N-1}} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} \mathscr{J}_i s_i s_{i+1} \right) =$$

$$= 2 \operatorname{ch} \mathscr{J}_N \cdot Z_N(T) \tag{IX.11}$$

și prin iterație rezultă

$$Z_N^{(T)} = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \operatorname{ch} \mathscr{J}_i. \tag{IX.12}$$

În cazul modelului izotop ($\mathscr{J}_i = \mathscr{J} = J/kT$) se obține simplu

$$Z_N^{(T)} = 2^N \operatorname{ch}^{N-1} \mathscr{J}. \tag{IX.13}$$

Întrerupînd lanțul din figură într-un anumit loc, adică anulînd una din mărimile $\mathscr{J}_i$, ajungem la rezultatul așteptat : suma de stare e produsul sumelor de stare ale fragmentelor rămase (potențialul termodinamic corespunzător logaritmului fiind suma potențialelor fragmentelor).

În cîmpul exterior $\mathscr{H}$ vom defini modelul cu ajutorul hamiltonianului

$$H_{\{s_i\}}^I = H_{0\{s_i\}}^I + H_{1\{s_i\}}^I \tag{IX.14}$$

unde

$$H_{1\{s_i\}}^I = - \mathscr{H} \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{IX.15}$$

($\mathscr{H}$ este în realitate produsul dintre cîmp și momentul magnetic uniparticulă, avînd dimensiunea energiei). Vom nota cu Z_N suma de stare definită cu hamiltonianul (XI.14)

$$Z_N^{(T, \mathscr{H})} = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(- \beta H^I \{s_i\} \right). \tag{IX.16}$$

Evident

$$Z_N(T, \mathscr{H} = 0) = Z_N(T)$$

$$H^I(\mathscr{H} = 0) = H_0^I.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vom defini magnetizarea $M(T, \mathscr{H})$ prin relația

$$M(T,\mathscr{H}) \equiv \left\langle \sum_{i=1}^{N} s_i \right\rangle_{Z_N} = \langle S \rangle_{Z_N} = Z_N^{-1} \sum_{\{s_i\}} S\, e^{-\beta H^I\{s_i\}} \tag{IX.17}$$

(unde $S \equiv \sum_i s_i$) (IX.18)

iar magnetizarea spontană prin

$$M(T, 0) = M(T, \mathscr{H} = 0) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} s_i \right\rangle_{Z_N} = Z_N^{-1} \sum_{\{s_i\}} S \exp\left(-\beta H_0^I\{s_i\}\right). \tag{IX.19}$$

Echivalent

$$M(T, \mathscr{H}) = kT \frac{\partial(\ln Z_N)}{\partial \mathscr{H}} = \langle S \rangle_{Z_N} \tag{IX.17'}$$

și

$$M(T, \mathscr{H} = 0) = kT \frac{\partial(\ln Z_N)}{\partial \mathscr{H}}\bigg|_{\mathscr{H}=0} = \langle S \rangle_{Z_N}. \tag{IX.19'}$$

Susceptivitatea magnetică izotermă K_T capătă atunci exprimarea

$$K_T(T, \mathscr{H}) \equiv \left(\frac{\partial M(T, \mathscr{H})}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \frac{\partial}{\partial \mathscr{H}} \left[Z_N^{-1}(T, \mathscr{H}) \sum_{\{s_i\}} S \exp\left(-\beta H^I\{s_i\}\right)\right]_T =$$

$$= -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \mathscr{H}} \cdot Z^{-1} \sum_{\{s_i\}} S \exp\left(-\beta H\{s_i\}\right) + \beta Z^{-1} \sum_{\{s_i\}} S^2 \exp\left(-\beta H\{s_i\}\right) =$$

$$= \beta[\langle S^2 \rangle_Z - \langle S_Z \rangle^2]. \tag{IX.20}$$

(Am renunțat la notarea indicilor N, I și a argumentelor funcțiilor.) De asemenea, rezultă de aici

$$K_T(T, \mathscr{H} = 0) = \beta[\langle S^2 \rangle_Z - \langle S \rangle_Z^2] = \beta[\langle S \rangle^2{}_Z - M^2(T, 0)]. \tag{IX.21}$$

Căldura specifică în cîmp exterior constant nul va fi definită prin relația

$$C_{\mathscr{H}=0}(T) = \left(\frac{\partial \langle H_0 \rangle_Z}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \langle H \rangle_Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}=0} \tag{IX.22}$$

Folosind relația

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \tag{IX.23}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se deduce simplu

$$C_{\mathscr{H}=0}(T) = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial\beta}\left[Z^{-1}\sum_{\{s_i\}} H_0 \exp(-\beta H_0)\right] = (-k\beta^2)\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{-\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta}\right\} =$$

$$= -k\beta^2 \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial\beta^2} = -k\beta^2[\langle H_0^2\rangle_Z - \langle H_0\rangle_Z^2] \qquad \text{(IX.24)}$$

unde am ținut cont că

$$\frac{\partial}{\partial\beta}Z^{-1} = -Z^{-2}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = Z^{-1}\langle H_0\rangle_Z \qquad \text{(IX.25)}$$

deoarece

$$Z \equiv \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta H_0\{s_i\}) \qquad \text{(IX.26)}$$

și deci

$$Z^{-1}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -Z^{-1}\sum_{\{s_i\}} H_0\{s_i\}\exp(-\beta H_0\{s_i\}) = \langle H_0\rangle_Z. \qquad \text{(IX.27)}$$

Formulele (IX.20 și 24) sînt formule de fluctuație. În ele se observă prezența funțiilor de corelație multiparticulă. Într-adevăr, ținînd cont de expresia lui H_0 se deduce

$$K_T(T, \mathscr{H}=0) = \beta \sum_i \sum_j (\langle s_i s_j\rangle_Z - \langle s_i\rangle_Z\langle s_j\rangle_Z) \qquad \text{(IX.28)}$$

$$C_{\mathscr{H}}(T, \mathscr{H}=0) = k\beta^2 \sum_i \sum_j (J_i J_j \langle s_i s_{i+1} s_j s_{j+1}\rangle_Z - \langle s_i s_{i+1}\rangle_Z\langle s_j s_{j+1}\rangle_N. \qquad \text{(IX.29)}$$

Definind funcțiile de corelație

$$\Gamma_k(r) \equiv \langle s_k s_{k+r}\rangle = Z^{-1}\sum_{\{s_i\}} s_k s_{k+r}\exp\left(\sum_i \mathscr{J}_i s_i s_{i+1}\right) \qquad \text{(IX.30)}$$

se observă că

$$Z\Gamma_k(1) = \frac{\partial}{\partial\mathscr{J}_k}Z \qquad \text{(IX.31)}$$

$$Z\Gamma_k(r) = \frac{\partial}{\partial\mathscr{J}_k}\frac{\partial}{\partial\mathscr{J}_{k+1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\mathscr{J}_{k+r-1}}Z \qquad (s_i^2 = 1). \qquad \text{(IX.32)}$$

Ținînd cont de (IX.12 (13)) obținem

$$\Gamma_k(1) = \operatorname{th}\mathscr{J}_k (= \operatorname{th}\mathscr{J}) \qquad \text{(IX.33)}$$

$$\Gamma_k(r) = \prod_{i=1}^{r}\operatorname{th}\mathscr{J}_{k+i-1} \qquad (= \operatorname{th}^r\mathscr{J}). \qquad \text{(IX.34)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Expresia (IX.34) se anulează dacă lanțul se întrerupe ($\mathcal{J}_i$ se anulează) între nodurile k și $k+r$ și nu se schimbă la întreruperea lanțului în exteriorul lor. Amintindu-ne că $\mathcal{J}_i = J_i/kT$ se observă că pentru $T \neq 0$ argumentele $\mathcal{J}_i$ sînt finite, tangentele hiperbolice din (IX.34) subunitare și

$$\lim_{r\to\infty} \Gamma_k(r) = 0. \tag{IX.35}$$

Pe de altă parte

$$\lim_{r\to\infty} \Gamma_k(r) = \langle s_k\rangle^2 \sim M^2(T, \mathcal{H} = 0) \tag{IX.36}$$

și rezultă că la temperaturi nenule magnetizarea spontană a rețelei unidimensionale este nulă.

În limita $T \to 0$ observăm că $\mathcal{J}_i \to \infty$ și th $\mathcal{J}_i \to 1$ astfel că

$$\lim_{r\to\infty} \Gamma_k(r) = 1 = \langle s_k\rangle^2 \sim M^2(T = 0,\ \mathcal{H} = 0) \tag{IX.37}$$

și magnetizarea atinge valoarea maximă.

Mai exact, se poate scrie

$$\sqrt{\lim_{r\to\infty} \Gamma_k(r)} = \frac{M(T, \mathcal{H} = 0)}{M(T = 0, \mathcal{H} = 0)} \tag{IX.38}$$

partea dreaptă fiind numită de obicei magnetizare normată în cîmp nul; ea este în același timp egală cu raportul dintre magnetizările per particulă corespunzătoare.

Să determinăm acum susceptivitatea magnetică în cîmp nul. Semnalăm existența unor modele în care $M \neq 0$ pentru temperaturi $T < T_2^c$ în timp ce $K_T \neq 0$ pentru $T > T_1^c$ ($T_2^c \neq T_1^c$) și K_T diverge cînd $T \to T_1^c$ (din dreapta lui T_1^c). În clasificarea lui Ehrenfest (sau Fisher), T_1^c este temperatura

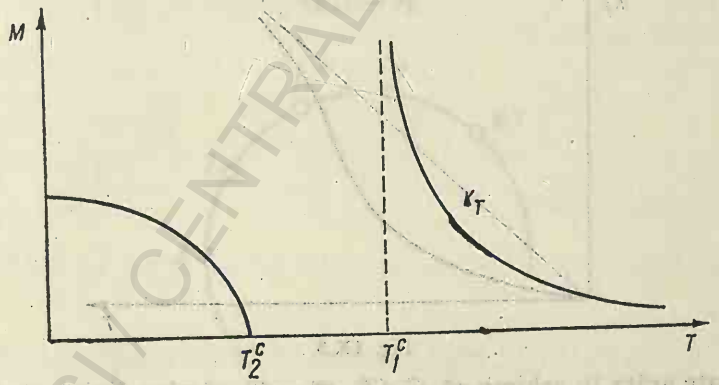


Fig. IX.2

unei tranziții de fază de speța a doua (sau continue) (deoarece e discontinuă numai derivata de ordinul doi a potențialului (proporțională cu K_T)), deși magnetizarea se anulează la temperaturi mult mai mici. Graficul de mai sus descrie un asemenea model.

Susceptivitatea în cazul modelului Ising unidimensional o putem calcula folosind (IX.21, 30 și 34). Considerînd modelul izotop deducem

$$K_T(T, \mathcal{H}=0) = \beta \sum_i \sum_j \langle s_i s_j \rangle = \beta \sum \sum \text{th}^{|i-j|} \mathcal{J} =$$

$$= \beta \left\{ N + 2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) v^k \right\} \tag{IX.39}$$

$$v \equiv \text{th}\, \mathcal{J} \tag{IX.40}$$

deoarece apar: N termeni cu $|i-j|=0$; $2\,(N-1)$ cu $|i-j|=1$ (o dată cu $s_i s_{i+1}$ apare și $s_{i+1} s_i$); $2\,(N-2)$ termen cu $(i-j)=2$; ș.a.m.d. ultimii doi termeni corespunzînd lui $|i-j|=N-1$.

Folosind relația simplă

$$\sum_{k=0}^{N-1} k v^k = v \frac{\partial}{\partial v} \sum_{k=0}^{N-1} v^k = v \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1-v^N}{1-v} \right) \tag{IX.41}$$

se obține

$$K_T(T, \mathcal{H}=0) = \beta \left\{ N \left(1 + \frac{2v}{1-v} \right) - \frac{2v(1-v^N)}{(1-v)^2} \right\} \tag{IX.42}$$

și în limita termodinamică (redusă, în cadrul rețelei, la N mare)

$$K_T(T, \mathcal{H}=0) \to \beta N \frac{1+\text{th}\, \mathcal{J}}{1-\text{th}\, \mathcal{J}} = \beta N e^{2\mathcal{J}} \sim \frac{1}{T} e^{2\mathcal{J}/kT} \tag{IX.43}$$

astfel că $K_T \to \infty$ cînd $T \to 0 = T^c$, avînd o singularitate esențială în acest punct. Graficul $K_T^{-1}(T, \mathcal{H}=0) = f(T)$ este dat în figura IX.3.

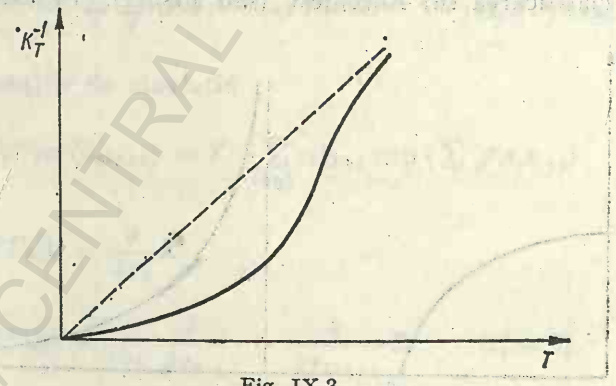


Fig. IX.3.

Se poate arăta în schimb că $C_{\mathcal{H}}(T, \mathcal{H}=0)$ rămîne finită cînd $T \to 0$, mai exact $C_{\mathcal{H}} \to 0$.

Plecînd de la (IX.29) și folosind (IX.33) precum și relația evidentă

$$Z \cdot \langle s_i s_{i+1}\, s_j s_{j+1} \rangle = \frac{\partial^2 Z}{\partial \mathcal{J}^2} = \begin{cases} 1 & i=j \\ \text{th}^2\, \mathcal{J} & i \neq j \end{cases} \tag{IX.44}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se obține

$$C_{\mathscr{H}}(T, \mathscr{H}=0) = k\beta^2 J^2 \sum_i \sum_j \{\delta_{ij} + (1-\delta_{ij}) \operatorname{th}^2 \mathscr{J} - \operatorname{th}^2 \mathscr{J}\} =$$

$$= K\beta^2 J^2 \sum_i \sum_j \delta_{ij}(1 - \operatorname{th}^2 \mathscr{J}) = k\mathscr{J}^2 (N-1) \operatorname{sch}^2 \mathscr{J} \quad \text{(IX.45)}$$

$$(1 - \operatorname{th}^2 \mathscr{J} = \operatorname{sch}^2 \mathscr{J}).$$

Dăm mai jos graficul $C_{\mathscr{H}}(T, \mathscr{H}=0) = f(T)$ (fig. IX.4).

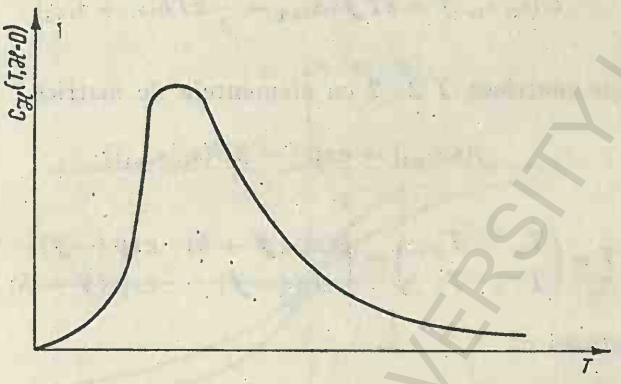


Fig. IX.4

Să remarcăm în acest punct că în cazul substanțelor antiferomagnetice ($J < 0$) susceptivitatea K_T rămîne finită pentru toate temperaturile.

În cazul rețelei unidimensionale închise (fig. IX.5) se impune condiția

$$s_{N+1} = s_1 \quad \text{(IX.46)}$$

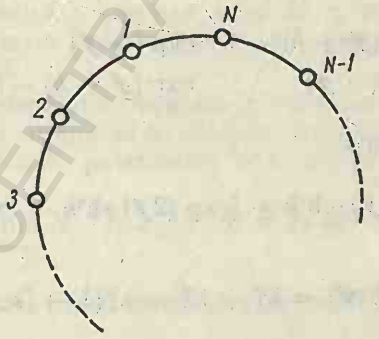


Fig. IX.5

Evident, în acest caz hamiltonianul (IX.46) capătă forma

$$H = -J \sum_{i=1}^{N} s_i s_{i+1} - \mathscr{H} \sum_{i=1}^{N} s_i = -kT\mathscr{J} \sum_{j=1}^{N} s_i s_{i+1} - kTh \sum_{i=1}^{N} s_i \quad \text{(IX.47)}$$

23—c.297

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$h = \beta\mathcal{H}. \tag{X.48}$$

Cu condiția de periodicitate (IX.46) calculul sumei de stare se simplifică mult dacă se folosește așa-zisa metodă a matricei de tranziție.

Se descompune (IX.47) în suma a N termeni de forma

$$U(s_i, s_{i+1}) = kT\mathcal{J}s_is_{i+1} - \frac{1}{2}kTh(s_i + s_{i+1}) \tag{IX.49}$$

și se definește matricea T 2×2 cu elementele de matrice

$$f(s_is_{i+1}) = \exp\left[-\beta U(s_i, s_{i+1})\right] \tag{IX.50}$$

astfel că

$$T \equiv \begin{pmatrix} T_{++} & T_{+-} \\ T_{-+} & T_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(\mathcal{J}+h) & \exp(-\mathcal{J}) \\ \exp(-\mathcal{J}) & \exp(\mathcal{J}-h) \end{pmatrix}. \tag{IX.51}$$

Remarcăm atunci că

$$Z_N(T, \mathcal{H}) = \sum_{s_i} \cdots \sum_{s_N} f(s_1, s_2)\cdot f(s_2, s_3)\cdots f(s_N, s_1) = \sum_{s_1=-1}^{+1} (T^N)_{s_1s_1} = Tr(T^N). \tag{IX.52}$$

Urma matricei T^N este suma valorilor ei proprii care, la rîndul lor, sînt λ_+^N, și λ_-^N, unde λ_+ și λ_- sînt valorile proprii ale lui T.

Rezolvînd ecuația caracteristică

$$\begin{vmatrix} \exp(\mathcal{J}+h) - \lambda & \exp(-\mathcal{J}) \\ \exp(-\mathcal{J}) & \exp(\mathcal{J}-h) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{IX.53}$$

se obțin valorile proprii

$$\lambda_\pm = \exp(\mathcal{J})\cdot\mathrm{ch}\, h \pm \left[\exp(2\mathcal{J})\,\mathrm{sh}^2h + \exp(-2\mathcal{J})\right]^{1/2} \tag{IX.54}$$

și deci

$$Z_N(T, \mathcal{H}) = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N\{1 - (\lambda_-/\lambda_+)^N\}. \tag{IX.55}$$

În limita valorilor N mari

$$Z_N(T, \mathcal{H}) \approx \lambda_+^N \tag{IX.56}$$

deoarece

$$\lambda_-/\lambda_+ < 1. \tag{IX.57}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici putem calcula direct magnetizarea cu ajutorul formulei (IX.17') și rezultă

$$\frac{1}{N}M(T,\mathscr{H})=\mathrm{sh}(\beta\mathscr{H})\{\mathrm{ch}\,\beta\mathscr{H}+[\mathrm{ch}^2\beta\,\mathscr{H}-2\exp(-2\beta J)\cdot\mathrm{sh}2\beta J]^{1/2}\}^{-1}. \tag{IX.58}$$

Observăm că $\frac{1}{N}M(T,\mathscr{H}=0)=0$ oricare ar fi temperatura finită T.

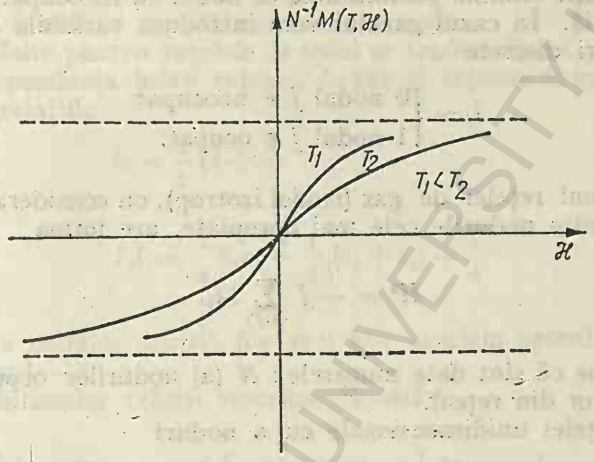


Fig. IX.6

Graficul dependenței magnetizării per particulă de cîmpul $\mathscr{H}$, reprezentat în figura IX.6, indică o creștere a lui M o dată cu creșterea lui $\mathscr{H}$ spre valorile de saturare. Creșterea este cu o pantă care crește o dată cu scăderea temperaturii.

Rezultatele termodinamice obținute în acest caz nu diferă de cele precedente. Se poate arăta simplu că în ambele cazuri, în limita termodinamică ($N\to\infty$) și în cîmp nul, potențialul $G(T,\mathscr{H})$ per particulă definit prin

$$G(T,\mathscr{H}=0)=-\beta\lim_{N\to\infty}N^{-1}\ln Z_N(T,\mathscr{H}=0)=-\beta\lim_{N\to\infty}N^{-1}\ln Z_N \tag{IX.59}$$

capătă în ambele cazuri (rețea deschisă și rețea închisă) valoarea

$$G(T,\mathscr{H}=0)=-\beta\ln(2\,\mathrm{ch}\,\mathscr{J}). \tag{IX.60}$$

(Într-adevăr, în cîmp nul rădăcinile (IX.54), iau forma $\lambda_\pm=\exp\mathscr{J}\pm\exp(-\mathscr{J})=2\,\mathrm{ch}\,\mathscr{J}$; $2\,\mathrm{sh}\,\mathscr{J}$ și din (IX.55) rezultă $Z_N(T,0)=2^N(\mathrm{ch}^N\mathscr{J}+\mathrm{sh}^N\mathscr{J})=2^N\mathrm{ch}^N\mathscr{J}(1+\mathrm{th}^N\mathscr{J})$ cu $\mathrm{th}\,\mathscr{J}<0$ pentru temperaturi finite.)

BCU IAȘI / CETATEA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Rețeaua de gaz. Rețeaua de gaz poate fi studiată în analogie cu modelul Ising. Ea este o rețea de noduri cu două posibilități: ocupate sau neocupate de moleculele gazului. Putem defini energia potențială de interacție a două molecule prin relația

$$V_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{cînd } r_{ij} = 0 \\ -J & \text{cînd } r_{ij} = \text{constanța rețelei} \\ 0 & \text{în celelalte cazuri.} \end{cases} \tag{IX.61}$$

Prima condiție elimină posibilitatea ca nodul să fie ocupat de mai mult decît o moleculă. În cazul gazului vom introduce variabila l_j care poate lua două valori discrete

$$l_j = \begin{cases} 0 & \text{nodul } j \text{ e neocupat} \\ 1 & \text{nodul } j \text{ e ocupat.} \end{cases} \tag{IX.62}$$

Hamiltonianul rețelei de gaz (model izotrop), cu considerarea numai a interacțiilor dintre nodurile cele mai apropiate, are forma

$$H^g = -J \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j. \tag{IX.63}$$

Se presupune că sînt date numerele: N (al nodurilor ocupate) și n (al tuturor nodurilor din rețea).

În cazul rețelei unidimensionale cu n noduri

$$H^g = -J \sum_{i=1}^{n-1} l_i l_{i+1}. \tag{IX.64}$$

Suma de stare Z (de fapt Z din spațiul configurațiilor) a rețelei cu n noduri și N molecule capătă exprimarea

$$Z_N^g \equiv Q_N = \sum_{\{l_i\}}^{*} \exp\left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j\right) = \sum_{\{l_i\}}^{*} \exp\left(\mathscr{J} \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j\right) \tag{IX.65}$$

unde simbolul Σ^* indică sumarea pe toate configurațiile care satisfac condiția

$$\sum_{j=1}^{n} l_j = N. \tag{IX.66}$$

Pentru a calcula suma de stare macrocanonică, lăsăm N să varieze de a 0 la $N_{\max} = n$ și deci

$$\Xi = \sum_{N=0}^{n} z^N \exp\left(\mathscr{J} \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j\right) \tag{IX.67}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde z este activitatea absolută

$$z \equiv \exp \beta\mu. \tag{IX.68}$$

Pe baza condiției (IX.66), Ξ se mai poate scrie astfel

$$\Xi = \sum_{\{l_i\}} \exp\left[(\ln z)\ N + \mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j\right] = \sum_{\{l_i\}} \exp\left[(\ln z) \sum_{i=1}^{n} l_i + \mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} l_i l_j\right] \tag{IX.69}$$

sumarea după l_i nefiind supusă nici unei restricții.

Soluțiile găsite pentru rețelele de spini se traduc direct pentru rețelele de gaz. Corespondența între rețeaua de gaz și rețeaua de spini asociată ei pleacă de la relațiile

$$\begin{aligned} l_j &= \frac{1}{2}(1+s_j) \\ l_i l_j &= \frac{1}{4} s_i s_j + \frac{1}{4}(s_i + s_j) + \frac{1}{4} \end{aligned} \tag{IX.70}$$

cu condiția ca nodului ocupat (de gaz) să-i asociem spinul $+1$ iar celui neocupat spinul -1

Pe baza ultimelor relații rescriem Ξ astfel

$$\Xi = \sum_{\{s_i\}} \exp\left\{\frac{1}{4}\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \frac{1}{2}\left[\mathcal{J}\frac{1}{2}\gamma + \ln z\right] \sum_i s_i + \frac{1}{8}\mathcal{J}\gamma n + \frac{1}{2} n \ln z\right\} \tag{IX.71}$$

unde γ este numărul nodurilor învecinate cu un nod interior al rețelei. Rezultă

$$\Xi \exp\left[-\frac{1}{2} n\left(\frac{1}{4}\mathcal{J}\gamma + \ln z\right)\right] = \sum_{\{s_i\}} \exp\left\{\frac{1}{4}\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\mathcal{J}\gamma + \ln z\right) \sum_i s_i\right\}. \tag{IX.72}$$

Alegînd volumul care revine unui nod, egal cu unitatea, vom substitui V cu n. Trecînd la ecuațiile de stare, se obține

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{V} \ln \Xi = \frac{1}{n} kT \ln \Xi \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{1}{n} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi \end{aligned} \tag{IX.73}$$

unde v este volumul ce revine unei particule, iar n numărul total de noduri.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparînd (IX.72) cu funcția de partiție a sistemului de spini

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp\{\mathcal{J}_s \sum s_i s_j + h \sum s_i\} \tag{IX.74}$$

și (IX.73) cu ecuația de stare

$$M = \langle \sum_i s_i \rangle_Z = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial h} \tag{IX.75}$$

se deduce următoarea corespondență printre proprietățile rețelei de gaz și ale rețelei de spini (care au indicele s în cazurile echivoce)

$$\frac{1}{4}\mathcal{J};\ \mathcal{J}_s$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\mathcal{J} + \ln z\right);\ h = \beta\mathcal{H}$$

$$\left(z;\ \exp\left(2h - \frac{1}{2}\mathcal{J}\right)\right)$$

$$\Xi \exp\left[-\frac{1}{2}n\left(\frac{1}{4}\mathcal{J}\gamma + \ln z\right)\right];\ Z_n \tag{IX.76}$$

$$\left(\Xi;\ Z_n \exp\left[\frac{1}{2}n\left(-\frac{1}{2}\mathcal{J}_s\gamma + h\right)\right]\right)$$

$$\left(\ln \Xi;\ \ln Z_n + \beta n\left(\mathcal{H} - \frac{1}{2}J_s\gamma\right)\right)$$

$$p = \frac{1}{n}kT \ln \Xi\ ;\quad \frac{1}{n}kT \ln Z_n + \mathcal{H} - \frac{1}{2}J_s\gamma$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{n}z\frac{\partial}{\partial z}\ln \Xi\ ;\ \frac{1}{2}\left(\frac{M}{n} + 1\right).$$

Absența tranzițiilor de fază în rețeaua unidimensională Ising ar rezulta direct în cadrul teoriei lui Lee și Yang din examinarea sumei de stare Ξ. Rezultatele obținute indică absență zerourilor reale în această sumă, în limita termodinamică.

Așa cum am mai spus, în modelul unidimensional al lui Kac, Hemmer și Uhlenbeck prin introducerea interacției la distanță se realizează tranziția

BCU SIBIU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de fază. Acest rezultat a spulberat convingerea că în modelele unidimensionale nu pot fi obținute tranziții de fază. Modulul Ising unidimensional poate fi aplicat la studiul unor structuri mai simple macromoleculare cum ar fi structurile formate prin unirea unui număr restrîns de tipuri de segmente, la limită două. În acest caz, unele transformări ale moleculelor mari sînt interpretate ca „tranziții de fază" în modelul Ising asociat. Aceste „tranziții de fază" sînt concepute ca un proces de variație locală puternică, în anumite condiții, a unor mărimi medii (definite cu ajutorul sumei de stare). De exemplu, valorile proprii ale matricei T (v. (IX.51)) pot avea variații puternice în vecinătatea unor valori ale parametrilor de care depind elementele de matrice. Aceste variații puternice se pot propaga (v. (IX.55 sau 56)) în suma de stare și prin aceasta, în mărimile termodinamice, adică în mărimile medii. În sistem are loc, în această vecinătate, variații puternice ale unor mărimi și transformare poate fi asemănată cu o tranziție de fază.

În acest spirit poate fi analizată [1]), de pildă, transformarea unor structuri polipeptidice și de ADN din starea ordonată de spirală (stabilă la temperaturi mai mici) în starea de ghem dezordonat (stabil la temperaturi mai mari sau în anumite medii). Modelul Ising asociat are numeroase limite și unele proprietăți inexistente ar putea fi introduse în model printr-o modelare greșită a corespondentului real.

În cazul unei modelări corecte însă el ar putea sugera cauzele care controlează (la nivel statistic) desfășurarea procesului amintit

IX.3. MODELUL ISING BIDIMENSIONAL

Modelul Ising ($D = 1$) bidimensional ($d = 2$) a fost rezolvat exact inițial de către Onsager[2]) în 1944. Metoda folosită este foarte laborioasă dar extrem de sistematică și logică. Ulterior, modelul a fost rezolvat prin metode mai puțin laborioase care folosesc o tehnică diagramatică, urmărind topologia traiectoriilor închise în rețea, de către Vdovicenko[3]) (1964) și Glaser[4]) (1970).

Vom expune metoda elaborată de Vdovicenko.

Înainte de acesta vom formula o problemă generală pentru modelele Ising în cîmp nul, asemănătoare cu problema formulată la studiul gazelor neideale cu ocazia studiului dezvoltărilor grupale și viriale și a tehnicii diagramatice.

Considerînd hamiltonianul rețelei Ising în cîmp nul

$$H = -J \sum_{<i,j>} s_i s_j. \tag{IX.77}$$

reprezentăm suma de stare $Z_N(T, \mathcal{H} = 0)$ astfel

$$Z(T, \mathcal{H} = 0) \equiv Z_N \equiv \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\mathscr{J} \sum_{<i,j>} s_i s_j\right) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{<i,j>}{}' \exp\left(\mathscr{J} s_i s_j\right) \tag{IX.78}$$

---

[1]) B. Zim, P. Doty, K. Iso, Proc.Nat. Acad. Sci., U.S.A., 45 160 A (1959).
[2]) L. Onsager, Phys. Rev., 65, 117 (1944) (v. și ref. [5]).
[3]) N. Vdovicenko, J.E.T.F. 47, 715 (1964) (v. și ref. [1], [22]).
[4]) M. Glasser, Am. Journ. Phys., 38, 1933 (1970).

unde $\prod'_{<i,j>}$ se referă la produsele pe toate perechile de noduri cele mai apropiate. (Dacă rețeaua e periodică, are N noduri și fiecare nod are în imediata vecinătate γ noduri, atunci numărul P al perechilor de noduri cele mai apropiate este $P = N\gamma/2$, deoarece $N/2$ este numărul perechilor care diferă prin ambii indici ai lor, unele de altele).

Produsul $s_i s_j$ poate lua doar valorile -1 și $+1$, puterile lor pare sînt egale cu unitatea și dezvoltînd $\exp \mathscr{J} s_i s_j$ în serie se deduce

$$\exp \mathscr{J} s_i s_j = \mathrm{ch}\mathscr{J} + s_i s_j \,\mathrm{sh}\mathscr{J} = \mathrm{ch}\mathscr{J}(1 + s_i s_j \mathrm{th}\mathscr{J}) \tag{IX.79}$$

astfel că

$$Z_N = (\mathrm{ch}\mathscr{J})^P \sum_{\{s_i\}} \prod'_{<i,j>} (1 + s_i s_j v) \tag{IX.80}$$

unde

$$v = \mathrm{th}\mathscr{J}. \tag{IX.81}$$

(Descompunerea (IX.80) are un corespondent clar în dezvoltarea grupală.)

Dezvoltăm produsul $\prod'$ după puterile lui v și sumăm după valorile posibile ale lui s_i. Se obține

$$Z_N = (\mathrm{ch}\mathscr{J})^P \sum_{s_1=-1}^{+1} \sum_{s_2=-1}^{+1} \dots \sum_{s_N=-1}^{+1} [1 + v \sum_{<i,j>} s_i s_j + v^2 \sum_{<i,j>\neq<k,l>} (s_i s_j)(s_k s_l) +$$
$$+ v^3 \sum_{<i,j>\neq<k,l>\neq<m,n>} (s_i s_j)(s_k s_l)(s_m s_n) + \dots] \tag{IX.82}$$

perechile $\langle i, j\rangle$, $\langle k, l\rangle$ ș.a.m.d. fiind diferite, unul din indici putîndu-se repeta.

Fiecărui termen din dezvoltarea (IX.82) îi asociem o diagramă, construită prin unirea nodurilor din fiecare pereche care figurează în termen. De exemplu în cazul unei rețele cu trei noduri (fig. IX.7),

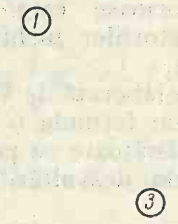


Fig. IX.7

apar următoarele diagrame (fig. IX.8):

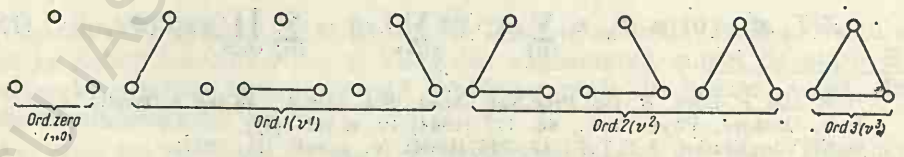


Fig. IX.8

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corespunzătoare descompunerii

$$Z_3 = (\mathrm{ch}\mathscr{y})^3 \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} [1 + v(s_1s_2 + s_2s_3 + s_3s_4) + v^2(s_1s_2\, s_2s_3 + s_2s_3s_3s_1 + s_3s_1s_1s_2) + v^3(s_1s_2s_2s_3s_3s_1)]. \qquad \text{(IX.82')}$$

Deoarece

$$\sum_{s_j=-1}^{+1} s_j^l = \begin{cases} 2 & l \text{ par} \\ 0 & l \text{ impar} \end{cases} \qquad \text{(IX.83)}$$

rezultă că din suma (IX.82) vor dispare termenii care conțin cel puțin un factor s_i la putere impară, adică cei asociați diagramelor care conțin cel puțin un nod unit cu un număr impar de noduri apropiate. Să exemplificăm cele spuse în cazul rețelelor unidimensionale cu N noduri pentru care cunoaștem deja rezultatele. Dacă rețeaua este deschisă, diagramele vor conține capete care nu sînt unite cu nodurile vecine decît printr-o linie, deci toate diagramele care conțin linii dau contribuție nulă (adică se anulează toți coeficienții puterilor nenule ale lui v din (IX.82)). Singura contribuție nenulă se obține de la diagrama IX.9

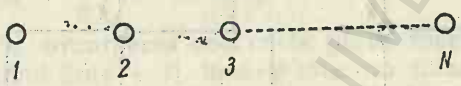


Fig. IX.9

fără nici o linie, asociată coeficientului 1 al lui v^0. Suma care figurează (în (IX.82) are 2^N termeni și descoperim valoarea cunoscută

$$Z = 2^N \mathrm{ch}^{N-1}\mathscr{y}. \qquad \text{(IX.84)}$$

[În rețeaua unidimensională deschisă cu N noduri există $N-1$ perechi de noduri apropiate. În cazul rețelei închise (unidimensionale) cu N noduri, mai apare în plus diagrama cu toate nodurile unite corespunzătoare coeficientului $s_1s_2s_2s_3 \ldots s_{N-1}s_Ns_Ns_1$ al lui v^N. În consecință

$$Z_N = (\mathrm{ch}\mathscr{y})^N \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} (1 + v^N) = 2^N(\mathrm{ch}^N\mathscr{y} + \mathrm{sh}^N\mathscr{y}) \cdot] \qquad \text{(IX.85)}$$

În cazul general pentru o rețea cu N noduri suma de stare (IX.82) capătă evident forma

$$Z_N = (\mathrm{ch}\mathscr{y})^P \cdot 2^N \cdot \sum_{l=0}^{P} g(l)v^l \qquad \text{(IX.86)}$$

unde $g(l)$ este numărul diagramelor închise, cu l linii, care se pot construi în rețea, fiecare nod al diagramei fiind punct de plecare pentru un număr par de linii ($g(0) = 1$).

În acest fel reducem problema determinării sumei de stare în modelele Ising la calcularea numărului de diagrame închise, în rețea.

Deoarece $g(l)$ crește repede odată cu l, practic se pot calcula numai primii 10—20 coeficienți $g(l)$ și, de aceea, nu mergem pe această cale directă. Problema se poate reduce la cea a calculării traiectoriilor închise din rețea. Ne restrîngem la modelul Ising bidimensional și arătăm în prima etapă, că suma (IX.86) se poate înlocui cu o sumă pe mulțimea tuturor traiectoriilor închise din rețea. Vom numi bucle aceste traiectorii. Evident, unei dia-

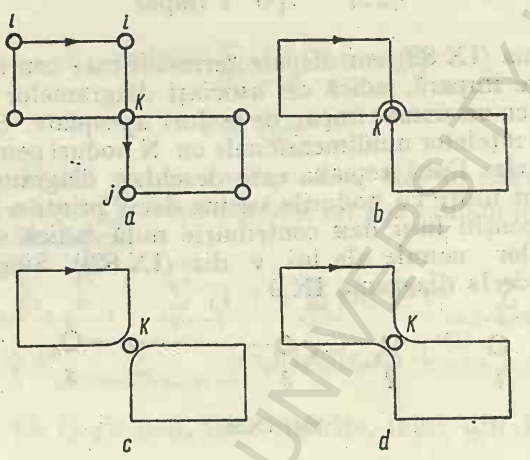


Fig. IX.10

grame îi pot corespunde mai multe bucle (traiectorii închise). Să considerăm de exemplu diagrama (de ordinul 8) de tipul a, care conține o intersecție în nodul k. Datorită acestui fapt, ei îi putem asocia trei bucle —b, c, d, cu topologii diferite. Fiecare buclă aduce o contribuție egală cu a diagramei a (fig. IX.10).

Ne interesează să extindem suma (IX.86) la mulțimea tuturor buclelor din rețea. Pentru aceasta la calcularea numărului $g(l)$ de diagrame închise de ordinul l (cu l linii) și cu toate nodurile pare (puncte de plecare pentru un număr par de linii) vom lua contribuția fiecărei bucle asociate unei diagrame cu semnul $(-1)^{\nu}$ (ν — numărul de intersecții din buclă). În acest fel dispar toți termenii suplimentari din suma extinsă pe toate buclele, ei compensîndu-se pînă la obținerea unei contribuții egale cu contribuția diagramei închise inițiale. (De exemplu diagramele b, c, d vor apare cu semnele -1 respectiv $+1$, $+1$ și în final rămîne contribuția de la o singură diagramă.) Semnalăm apariția în suma pe bucle a unor diagrame cu linii de legătură suprapuse, termeni nedoriți în (IX.86). Contribuția lor este nulă deoarece legăturile suprapuse pot fi separate fără sau cu o intersecție și contribuțiile celor două bucle separate apar cu semne diferite. Un exemplu, cu semnele asociate, este dat în figura IX.11.

Un alt mod de a elimina din suma pe toate buclele închise contribuțiile care se repetă, echivalent cu cel anterior, constă în următoarele:

Vom asocia fiecărui nod factorul $e^{i\frac{\theta}{2}}$, unde θ reprezintă unghiul cu care se rotește tangenta la traiectorie, cînd trece prin nodul respectiv. În cazul buclelor construite pe modelul Ising bidimensional pătratic, θ poate lua doar valorile : $0, \pm \pi/2$. De exemplu, în cazul diagramei a un-

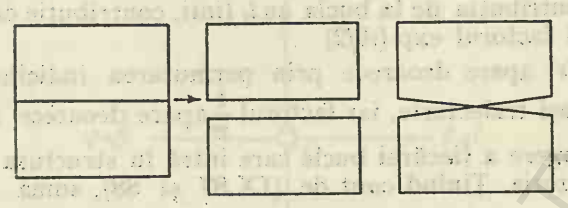


Fig. IX.11

ghiul asociat nodului i (vezi și sensul de parcurgere) este $-\frac{\pi}{2}$, cel asociat nodului j este $+\frac{\pi}{2}$, iar cel asociat nodului k este 0. Este cunoscut din geometrie că la parcurgerea unei curbe plane închise tangenta la curbă se rotește cu unghiul $2\pi(q+1)$, unde q este un număr întreg (pozitiv sau negativ) cu paritatea numărului de intersecții ale curbei plane. În cazul diagramei a el este (plecînd dintre l și i) : $-\frac{\pi}{2} + 0 + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} + 0 - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} = 0$, deci $q = -1$; pe de altă parte, observăm că numărul de intersecții este $\nu = 1$.

Dacă asociem fiecărui nod factorul $e^{i\theta/2}$, unde θ este unghiul de rotație a tangentei la trecerea prin nod, atunci contribuția acestor factori este $\exp\left[\frac{i}{2}2\pi(l+1)\right] = (-1)^{l+1} = (-1)^{\nu+1}$. Dacă diagramei i se asociază o traiectorie în rețea care conține o mulțime de s bucle izolate B_i, atunci fiecare buclă B_i apare cu factorul $(-1)^{\nu_i+1}$ și deci factorul total este $\prod_{i=1}^{s}(-1)^{\nu_i+1} = (-1)^{\nu+s}$, unde $\nu = \sum_{i=1}^{s}\nu_i$ este numărul total de intersecții pe mulțimea buclelor B_i considerate. Pentru a obține aceeași regulă ca mai sus va trebui să înmulțim contribuția întregului grafic (definită cu ajutorul factorilor $\exp i\frac{\theta}{2}$ asociați nodurilor) cu $(-1)^s$, unde s este numărul buclelor. În acest fel vom substitui $g(l)\,v^l$ cu

$$g(l)v^l = \sum_s (-1)^s L(s) \qquad \text{(IX.87)}$$

unde $L(s)$ este contribuția de la toate traiectoriile care au s bucle izolate, cu numărul total de linii de unire egal cu l, adică

$$L(s) = \frac{1}{s!}\frac{1}{2^s} \sum_{\substack{l_1,l_2,\ldots,l_s \\ l_1+l_2+\ldots+l_s=l}} D(l_1)\cdot D(l_2)\ldots D(l_s)v^{l_1+l_2+\ldots+l_s} \qquad \text{(IX.88)}$$

unde $D(l_i)$ e contribuția de la bucla cu l_i linii, contribuție calculată asociind și fiecărui nod factorul $\exp(i\theta/2)$

Factorul $1/s!$ apare deoarece prin permutarea indicilor $l_1, l_2, \ldots, l_s$ se obține aceeași traiectorie, iar factorul $\frac{1}{2^s}$ apare deoarece schimbarea sensului de parcurgere a fiecărei bucle care intră în structura traiectoriei, nu schimbă traiectoria. Ținînd cont de (IX.87 și 88), suma din (IX.86) se scrie astfel

$$\sum_{l=0}^{P} g(l)\cdot v^l = 1 + \sum_{l=0}^{\infty} g(l)v^l = 1 + \sum_{s=1} \frac{1}{s!}\left(-\frac{1}{2}\right)^s \sum_{l_1=1}^{\infty}\sum_{l_2=1}^{\infty}\cdots$$

$$\cdots \sum_{l_s=1}^{\infty} D(l_1)D(l_2)\ldots D(l_s)v^{\sum_{i=1}^{s} l_i} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{s!}\left(-\frac{1}{2}\right)^s \times$$

$$\times \left\{\sum_{l=1}^{\infty} D(l)v^l\right\}^s = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{\infty} D(l)v^l\right\}. \qquad \text{(IV.89)}$$

La stabilirea primei egalități am ținut cont că $g(0) = 1$ și că $g(l) = 0$ dacă $l > P$, deoarece nu se pot construi diagrame cu un număr de linii (nesuprapuse) mai mare decît numărul maxim de legături (= numărul perechilor de noduri apropiate) din rețea. La stabilirea egalităților a doua și a treia s-a ținut cont de un rezultat obținut anterior și anume anularea contribuțiilor buclelor cu linii suprapuse. Cu aceste observații suma de stare (IX.86), pentru rețeaua Ising bidimensională se rescrie sub forma

$$Z_N = 2^N \mathrm{ch}^P \mathscr{Y} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{\infty} D(l)v^l\right\}. \qquad \text{(IX.90)}$$

Remarcăm că (IX.90) exprimă suma de stare cu ajutorul funcțiilor $D(l)$ care sînt în esență funcții de vîrf (nod) calculate cu ajutorul factorilor $\exp(i\theta/2)$ asociați nodurilor. Ne restrîngem la cazul rețelei bidimensionale pătratice și evaluăm funcțiile $D(l)$.

Considerăm că în rețeaua bidimensională pătratică există N noduri notate cu i avînd vectorii de poziție $\vec{r}_i$; fiecărui nod i se pot asocia patru direcții notate cu $\nu(\nu = 1,2,3,4)$ (fig. IX.12).

Vom introduce matricea M_l de dimensiune $4N \times 4N$ cu elementele $M_l(\vec{r}_i, \nu; \vec{r}'_{i'}, \nu')_{i,i'=1:N;\nu,\nu'=1:4}$, definite ca suma extinsă pe toate traiectoriile posibile cu l linii, care pleacă din nodul i în direcția ν și ajung în nodul i' cu ieșire în direcția ν', adică pe toate direcțiile diferite de ν' din nodul i'. Fiecare linie intră, ca mai înainte, cu factorul exp $(\varphi i/2)$,

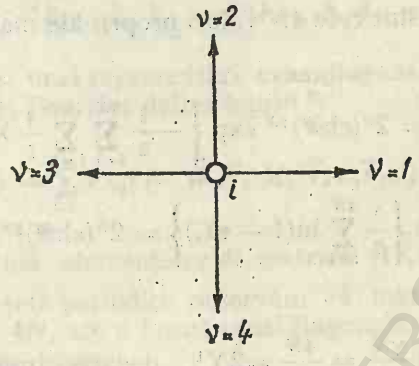


Fig. IX.12

unde φ este unghiul cu care se schimbă direcția prin trecerea la următoarea legătură. Pentru valori mici ale lui l cele mai multe dintre aceste elemente de matrice sînt nule (deoarece traiectoriile trebuie să aibă l linii).

În același timp $M_0(\vec{r}_i, \nu; \vec{r}'_i, \nu') = \delta_{\vec{r}_i,\nu;\vec{r}'_i,\nu'}$.

Este clar din definiție că în cazul traiectoriilor închise care trec prin nodul $i\,(\vec{r}_i, \nu) = (\vec{r}', \nu')$ și suma tuturor traiectoriilor închise cu l linii poate fi exprimată prin

$$D(l) = \frac{1}{l} \sum_{(\vec{r}_i, \nu)} M_l(\vec{r}_i, \nu; \vec{r}_i, \nu) \qquad \text{(IX.91)}$$

factorul $1/l$ fiind introdus deoarece fiecare traiectorie închisă cu l trepte poate pleca din oricare din cele l vîrfuri ale ei. (Cele două sensuri posibile de parcurs au fost deja considerate în factorul $\frac{1}{2}$ din (IX.90).) De asemenea, din definirea contribuțiilor la M_l rezultă că $M_l(\vec{r}_i, \nu; r'_i, \nu')$ poate fi considerată ca o succesiune de contribuții de la „migrările" întîmplătoare simple (cu o treaptă) din rețea și se poate scrie deci

$$M_l(\rho, \rho') = \sum_{\rho_1, \ldots, \rho_{l-1}} M_1(\rho, \rho_1) M_1(\rho_1, \rho_2) \ldots M_1(\rho_{l-1}, \rho') = M_1^l(\rho, \rho') \qquad \text{(IX.92)}$$

unde am notat indicii matriceali complecși $(\vec{r}_i, \nu)$ cu ρ.

BCU ACADEMIA UNIVERSITY LIBRARY

Substituind (IX.92) în (IX.91) se obține urma puterii a $l - a$ a matricei M_1 :

$$D(l) = \frac{1}{l}\mathrm{Tr}(M_1)^l = \frac{1}{l}\sum_{j=1}^{4N}(\lambda_j)^l \qquad \text{(IX.93)}$$

unde $\lambda_j (j = 1 : 4N)$ sînt cele $4N$ valori proprii ale matricei M_1. Din (IX.90) rezultă atunci

$$Z_N = 2^N(\mathrm{ch}\mathscr{V})^{2N}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{4N}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l}\lambda_j^l v^l\right\} =$$

$$= 2^N(\mathrm{ch}\mathscr{V})^{2N}\exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{4N}\ln(1 - v\lambda_j)\right\} = 2^N(\mathrm{ch}\mathscr{V})^{2N}\left\{\prod_{j=1}^{4N}(1 - v\lambda_j)\right\}^{1/2}. \qquad \text{(IX.94)}$$

(Am substituit P cu $\frac{\gamma N}{2} = \frac{4N}{2} = 2N$[1], deoarece numărul nodurilor cele mai apropiate de un nod este 4 în cazul rețelei bidimensionale pătratice, și am substituit seria logaritmică.)

Formula (IX.94) reduce calcularea lui Z_N la calcularea valorilor proprii ale matricei M_1 cu elementele de matrice $M_1(\rho, \rho')$.

Această matrice are o formă relativ simplă tocmai pentru că numărul de legături este egal cu unitatea. Vom pleca de la definiție: $M_1(\vec{r}_i, \nu; \vec{r}_i', \nu') \equiv M_1(x, y, \nu; x'; y', \nu')$ reprezintă contribuția tuturor traiectoriilor care pleacă din nodul i de coordonate (x, y) pe direcția ν și ajung în nodul i' de coordonate (x', y') pe oricare din direcții, cu excepția lui ν'. (Nu uităm pentru aceste traiectorii contribuțiile asociate lor la ieșirea din nodul i' pe direcția ν'.) De exemplu dacă $\nu' = 1$ (deci legătura poate veni de pe orice direcție din exterior cu excepția direcției 3, care împiedică ieșirea pe direcția 1) se pot stabili următoarele legături cu nodul x_i', y_i' (presupunînd constanta rețelei egală cu unitatea) :

— de la nodul $(x = x' - 1,\ y = y')$ de pe direcția $\nu = 1$ de ieșire din acest nod, constribuția 1 ;

— de la nodul $(x = x',\ y = y' - 1)$ de pe direcția $\nu = 2$ de ieșire din acest nod, contribuția $\exp(-i\pi/4) = i^{-1/2}$;

— de la nodul $(x = x',\ y = y' + 1)$ de pe direcția $\nu = 4$ de ieșire din acest nod, contribuția $\exp(i\pi/4) = i^{1/2}$.

Deci

$$M_1(xy\nu; x'y'1) = \delta_{xx'-1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 1} + i^{-1/2}\delta_{xx'}\delta_{yy'-1}\delta_{\nu 2} + i^{1/2}\delta_{xx'}\delta_{yy'+1}\delta_{\nu 4} \qquad \text{(IX.95)}$$

[1] Această substituție e riguros exactă pentru rețeaua bidimensională periodică pe ambele direcții, care poate fi imaginată pe suprafața unui tor.

și în mod analog se deduc relațiile

$$M_1(xy\nu\,;\ x'y'2) = i^{1/2}\delta_{xx'-1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 1} + \delta_{xx'}\delta_{yy'-1}\delta_{\nu 2} + i^{-1/2}\delta_{xx'+1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 3}$$

$$M_1(xy\nu\,;\ x'y'3) = i^{-1/2}\delta_{xx'}\delta_{yy'-1}\delta_{\nu 2} + \delta_{xx'+1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 3} + i^{-1/2}\delta_{xx'}\delta_{yy'-1}\delta_{\nu 4} \quad \text{(IX.95')}$$

$$M_1(xy\nu\,;\ x'y'4) = i^{-1/2}\delta_{xx'-1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 1} + i^{1/2}\delta_{xx'+1}\delta_{yy'}\delta_{\nu 3} + \delta_{xx'}\delta_{yy'+1}\delta_{\nu 4}.$$

Urmărind obținerea unei reprezentări cvasidiagonale pentru M_1, introducem reprezentarea ei Fourrier definită prin [1])

$$M_1(\vec{k}_m\nu\,;\ \vec{k}_n\nu') = \sum_{i,j} \exp\,(-i\vec{k}_m\vec{r}_i)M_1(\vec{r}_i\nu\,;\vec{r}'_j\nu')\exp\,(i\vec{k}_n\,\vec{r}_{j'}). \quad \text{(IX.96)}$$

Ținînd cont de forma elementelor de matrice (IX. 95, 95') și situîndu-ne în cazul unei rețele periodice observăm că matricea $M_1(\vec{k}_m\nu\,;\ \vec{k}_n\nu')$, de dimensiune $4N \times 4N$, are o formă cvasidiagonală cu N matrice 4×4 pe diagonală, fiind de forma

$$N_1(\vec{k}_m\nu\,;\ \vec{k}_n\nu') = [M(\vec{k}_m)]_{\nu\nu'}\delta_{\vec{k}_m\vec{k}_n} \quad \text{(IX.97)}$$

cu matricea $M(\vec{k}')$ [cu elementele $M(\vec{k})_{\nu\nu'}(\nu,\ \nu' = 1:4)$] de forma

$$M(\vec{k}) = \begin{vmatrix} K_1 & i^{-1/2}K_2 & 0 & i^{1/2}K_2^* \\ i^{1/2}K_1 & K_2 & i^{-1/2}K_1^* & 0 \\ 0 & i^{1/2}K_2 & K_1^* & i^{-1/2}K_2^* \\ i^{-1/2}K_1 & 0 & i^{1/2}K_1^* & K_2^* \end{vmatrix} \quad \text{(IX.98)}$$

unde

$$K_1(\vec{k}) = \exp(-ik_1) = \exp\left(-i\frac{2\pi}{L}q\right) \quad \text{(IX.99)}$$

$$K_2(\vec{k}) = \exp(-ik_2) = \exp\left(-i\frac{2\pi}{L}r\right)$$

---

[2]) Introducînd ca unitate de măsură constantă rețelei sistemul de coordonate $(x,\ y)$ se poate defini astfel ca $\vec{r}_i = (p_i,\ q_i)$, $\vec{r}_j = (p_j,\ q_j)$ să aibă coordonate numere întregi cu valori variind de la 1 la N. În această reprezentare vectorii $\vec{k}$ au reprezentarea $\vec{k}_{m,n} = \frac{2\pi}{L}\vec{c}_{m,n}$ unde $\vec{c}_{m,n} = (s_{m,n}t_{m,n})(s_{m,n},\ t_{m,n} = 0:L-1)$ sînt vectori cu coordonatele întregi și L—perioada rețelei pe o direcție. Atunci transformata Fourrier este $\sum_{p_i,\ q_i;\ p_j,\ q_j=1}^{L} \times \exp\left[-\frac{2\pi}{L}(s_m p_i + t_m q_i)\right]\ldots$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar * indică conjugarea complexă. (În ultimele egalități am reprezentat coordonatele $(k_1,\ k_2)$ ale vectorului $\vec{k}$ cu ajutorul numerelor naturale q, r și al perioadei spațiale a rețelei, L. Cînd $\vec{k}$ parcurge mulțimea $\vec{K}_m (m=1:N)$, q și r parcurg valorile întregi de la 0 pînă la $L-1$.)

Valorile proprii λ_j din (IX.94), unde j parcurge valorile 1—4N vor fi valorile proprii reordonate în grupe de cîte 4 valori proprii ale celor N matrice $m(\vec{k})$. Pentru o matrice $M(\vec{k})$ cu valorile proprii $\lambda_j^{(\vec{k})}$, $j=1:4$ rezultă

$$\prod_{j=1}^{4}(1-v\lambda_j^{(\vec{k})}) = \det\{\delta_{\nu\nu'} - v[M(\vec{k})]_{\nu\nu'}\} =$$

$$= (1+v^2)^2 - 2v(1-v^2)\cdot \mathrm{Re}(K_1(\vec{k}) + K_2(\vec{k})). \qquad \text{(IX.100)}$$

Substituind (IX.100) în (IX. 94) și folosind definițiile (IX.99) și identitatea

$$\mathrm{ch}^2\mathscr{Y} = (1-v^2)^{-1} \quad (v \equiv \mathrm{th}(\mathscr{Y}) \qquad \text{(IX.101)}$$

se obține suma de stare

$$Z_N = 2^N(1-v^2)^{-N}\left[\prod_{m=1}^{N}\{(1+v^2)^2 - 2v(1-v^2)\,(\cos K_1^{(m)} + \cos K_2^{(m)})\}^{1/2}\right. \qquad \text{(IX.102)}$$

sau, folosind a doua exprimare din (IX.99), deducem expresia

$$\ln Z_N(F, \mathscr{H}=0) = N\ln 2 - N\ln(1-v^2) +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{q,r=0}^{L-1}\ln\left\{(1+v^2)^2 - 2v(1-v^2)\left(\cos 2\pi\frac{q}{L} + \cos 2\pi\frac{r}{L}\right)\right\}. \qquad \text{(IX.103)}$$

În limita $N\to\infty (L\to\infty)$ sumarea se substitue cu integrarea, după regula obișnuită

$$\sum_{q,r} \to \frac{L^2}{(2\pi)^2}\iint \mathrm{d}\vec{k}_1\mathrm{d}\vec{k}_2 \equiv \frac{N}{(2\pi)^2}\iint \mathrm{d}\vec{R} \qquad \text{(IX.104)}$$

și deci

$$N^{-1}\ln Z_N(T,0) \to \ln 2 - \ln(1-v^2) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2\iint \mathrm{d}X\mathrm{d}Y \ln\{(1+v^2)^2 -$$

$$-2v(1-v^2)(\cos X + \cos Y)\} = \ln 2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2\iint \mathrm{d}X\mathrm{d}Y \ln\times$$

$$\times\left\{\frac{(1+v^2)^2}{(1-v^2)^2} - \frac{2v}{1-v^2}(\cos X + \cos X)\right\} = \ln 2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^2\times$$

$$\times\iint \mathrm{d}X\mathrm{d}Y \ln\{\mathrm{ch}^2 2\mathscr{Y} - \mathrm{sh}\,2\mathscr{Y}(\cos X + \cos Y)\} = \ln 2 + I. \qquad \text{(IX.105)}$$

[Chiar în acest punct se pot descoperi simplu valoarea temperaturii critice și natura singularității căldurii specifice. (Vezi : L. Landau, E. Lifșiț, *Fizică statistică*, Moskva, 1964)].

Prima expresie din (IX.105) dă suma de stare per particulă în variabila $v = \text{th}\, J/kT$, iar ultima în variabila $\mathscr{y} = J/kT$. (S-au folosit relațiile cunoscute între funcțiile hiperbolice.) Integrala I din (IX.105) se poate reduce la o integrală eliptică dacă se trece la entalpia liberă (potențialul Gibbs)[1] per particulă a sistemului de spini în cîmp nul: $\bar{E} = -J \frac{\partial}{\partial \mathscr{y}} (N^{-1} \ln Z_N)$.

Înainte de aceasta vom prelucra integrala I

$$I = \frac{1}{2} \ln \text{sh}\, 2\mathscr{y} + \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} dX \cdot dY \cdot \ln\{\text{ch} 2\mathscr{y} \cdot \text{cth}\, 2\mathscr{y} - (\cos X + \cos Y)\} =$$

$$= \frac{1}{2} \ln \text{sh}\, 2\mathscr{y} + I_1. \qquad \text{(IX.106)}$$

Ultima integrală se face pe domeniul $(0,2\pi) \times (0,2\pi)$ din planul X, Y. Folosim relația

$$\cos X + \cos Y = 2 \cos \frac{X+Y}{2} \cos \frac{X-Y}{2} \qquad \text{(IX.107)}$$

și trecem la variabilele

$$\delta_1 = \frac{1}{2} (X + Y) \in [0, 2\pi) \qquad \text{(IX.108)}$$

$$\delta_2 = \frac{1}{2} (X - Y) \in (-\pi, +\pi) \qquad \text{(IX.108)}$$

rescriind I_1 astfel:

$$I_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_0^{2\pi} d\delta_1 \int_{-\pi}^{\pi} d\delta_2 \ln\{\text{ch}\, 2\mathscr{y} \cdot \text{cth}\, 2\mathscr{y} - 2 \cos \delta_1 \cos \delta_2\} =$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_0^{2\pi} d\delta_1 \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} d\delta_2 [\ln \cos \delta_1 + \ln(D/\cos \delta_1 - 2 \cos \delta_2)] \right\} =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln \cos \delta_1 + \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln(D/\cos \delta_1 - 2 \cos \delta_2) \qquad \text{(IX.109)}$$

unde

$$D = \text{ch}\, 2\mathscr{y} \cdot \text{cth}\, 2\mathscr{y}. \qquad \text{(IX.110)}$$

---

[1] Se știe că în cazul $T = \text{const.}$ suma de stare a ansamblului (izoterm-izobar) se exprimă prin $Z = \Sigma \exp [-\beta$. Entalpie], în timp ce $-kT \ln Z =$ Entalpia $- TS =$ entalpia liberă = potențialul Gibbs. Analog, suma de stare în cîmp exterior constant și temperatură constantă se exprimă cu ajutorul entalpiei și $-kT \ln Z$ este entalpia liberă. În cazul rețelei „volumul" nu variază (constanta rețelei nu depinde de temperatură) și dacă, în plus, ne situăm în cîmp nul multe potențiale devin egale. În particular, în cîmp nul, entalpia poate fi tratată ca energie internă, etc. Această situație limită trebuie avută în vedere pentru a nu se creea confuzii în legătură cu diversele exprimări ale mărimilor termodinamice.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind identitatea

$$|Z| = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dt \cdot \ln(2\,\mathrm{ch}\,Z - 2\cos t) \qquad \text{(IX.111)}$$

se obține

$$I_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)\int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln(\cos\delta_1) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)\int_6^{2\pi} d\delta_1\, \mathrm{arch}\, D/2\cos\delta_1 \qquad \text{(IX.112)}$$

și de aici, pe baza relației

$$\mathrm{arch}\, x = \ln[x + \sqrt{x^2 - 1}], \qquad \text{((IX.113)}$$

rezultă exprimarea

$$I_1 = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln\left[\frac{D}{2} + \sqrt{\frac{D^2}{4} - \cos^2\delta_1}\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln[1 + \sqrt{1 - \varkappa^2\sin^2\delta_1}] + \frac{1}{2}\ln\varkappa^{-1} \qquad \text{(IX.114)}$$

unde

$$\varkappa \equiv \frac{2}{D} = 2\,\mathrm{th}2\mathscr{y}\cdot\mathrm{ch}^{-1}2\mathscr{y}. \qquad \text{(IX.110')}$$

Substituind (IX.114) în (IX.106) și cele obținute în (IX.105), obținem

$$N^{-1}\ln Z_N(T, 0) = \ln 2 + \frac{1}{2}\ln\mathrm{sh}\,2\mathscr{y} + \frac{1}{2}\ln\varkappa^{-1} +$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\delta_1 \ln[1 + 1 - \varkappa^2\sin^2\delta_1]^{1/2}. \qquad \text{(IX.115)}$$

Astfel entalpia liberă per particulă a sistemului este

$$\overline{E} = -J\frac{\partial}{\partial\mathscr{y}}[\mathrm{N}^{-1}\ln Z] \to J\left\{-\mathrm{cth}\,2\mathscr{y} + \frac{1}{2} - \varkappa^{-1}\frac{d\varkappa}{d\mathscr{y}} + \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\times\right.$$

$$\left.\times\int_0^{2\pi} d\delta_1 \frac{\varkappa^2\sin^2\delta_1}{\Delta[1+\Delta)}\frac{d\varkappa}{d\mathscr{y}}\right\} \qquad \text{(IX.116)}$$

unde

$$\Delta \equiv (1 - \varkappa^2\sin^2\delta_1)^{1/2}. \qquad \text{(IX.117)}$$

În sfîrșit

$$\int_0^{2\pi} d\delta_1 \frac{\sin^2\delta_1}{\Delta[1+\Delta]} = \varkappa^{-2}\int_0^{2\pi} d\delta_1 \frac{1-\Delta^2}{\Delta(1+\Delta)} = \varkappa^{-2}\int_0^{2\pi} d\delta_1 \frac{1-\Delta}{\Delta} =$$

$$= \varkappa^{-2}\int_0^{2\pi} \frac{d\delta_1}{\sqrt{1 - \varkappa^2\sin^2\delta_1}} - 2\pi\varkappa^{-2} \qquad \text{(IX.118)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și cu aceasta, după reducerea termenilor asemenea, (IX.116) se rescrie astfel.

$$\bar{E} = J\left\{ -\operatorname{cth} 2\mathscr{Y} + \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\varkappa^{-1}\frac{d\varkappa}{d\mathscr{Y}}\int_0^{2\pi}\frac{d\delta_1}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\delta_1}}\right. . \qquad \text{(IX.119)}$$

Ținînd cont că

$$\varkappa = 2D^{-1}$$

se deduce

$$\frac{d(\ln\varkappa)}{d\mathscr{Y}} = -2\operatorname{cth} 2\mathscr{Y}(2\operatorname{th}^2 2\mathscr{Y} - 1) = -2(\operatorname{cth} 2\mathscr{Y}).\zeta \qquad \text{(IX.120)}$$

cu

$$\zeta \equiv 2\operatorname{th}^2 2\mathscr{Y} - 1 = (\ln\varkappa)'\,(2\operatorname{cth} 2\mathscr{Y})^{-1} \qquad \text{(IX.121)}$$

deci

$$\varkappa^2 + \zeta^2 = 1, \quad \zeta = \pm(1-\varkappa^2)^{1/2} \qquad \text{(IX.122)}$$

cele două semne referindu-se la cazurile $2\operatorname{th}^2 2\mathscr{Y} > 1$, respectiv < 1.

Cu aceasta rezultă următoarea formă finală pentru energia internă per particulă

$$E = J(\operatorname{cth} 2\mathscr{Y}\left\{ -1 - \frac{1}{2}\frac{1}{\pi}\zeta\int_0^{2\pi}\frac{d\delta_1}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\delta_1}}\right\} =$$

$$= -J(\operatorname{cth} 2\mathscr{Y})\left\{1 + \frac{2}{\pi}\zeta\int_0^{\pi/2}\frac{d\delta_1}{\sqrt{1-\varkappa^2\sin^2\delta_1}}\right\} =$$

$$= -J(\operatorname{cth} 2\mathscr{Y})\left\{1 + \frac{2}{\pi}\zeta K(\varkappa)\right\} (\text{cu } \zeta^2+\varkappa^2 = 1). \qquad \text{(IX.123)}$$

Formula (IX.123) exprimă entalpia liberă per particulă cu ajutorul integralei eliptice complete (pe intervalul $(0, \pi/2)$) de speța I

$$K(z) \equiv \int_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-z^2\sin^2\varphi}}. \qquad \text{(IX.124)}$$

Din (IX.123) se pot deduce celelalte mărimi termodinamice. În particular, căldura specifică în cîmpul

$$c_{\varkappa=0} = \frac{1}{Nk}C_{\varkappa=0}(T) \qquad \text{(IX.125)}$$

BCU IASI / CONTRA UNIVERSITY LIBRARY

este

$$c_{\varkappa=0} = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right) = -\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} =$$

$$= \frac{2}{\pi}(\mathscr{J} \operatorname{cth} 2\mathscr{J})^2 \left\{ 2K(\varkappa) - 2E(\varkappa) - (1-\zeta)\left[\frac{\pi}{2} + \zeta K(\varkappa)\right]\right\} \quad \text{(IX.126)}$$

unde $E(z)$ este integrala eliptică completă de speța a doua

$$E(z) \equiv \int_0^{\pi/2} \mathrm{d}\varphi \sqrt{1 - z^2 \sin^2\varphi}. \quad \text{(IX.127)}$$

Rămîne acum, după exprimarea mărimilor termodinamice (IX.115, 123, 126 și 128) în funcție de variabila $\mathscr{J} = \beta J$, să studiem singularitățile lor pentru a localiza valorile care corespund tranziției de fază și a deduce natura acestor tranziții și singularități. Localizarea singularităților va fi efectuată pe suma de stare (IX.115) și pe derivatele ei.

Integrala eliptică (IX.124), funcție de z, este singulară în punctul $z = 1$. Referindu-ne la comportarea funcțiilor care apar în expresia (IX.126) a căldurii specifice, singularitatea corespunde valorii (v. (IX.110′))

$$\varkappa = 2 \operatorname{th} 2\mathscr{J} \operatorname{ch}^{-1} 2\mathscr{J} = 1 \quad \text{(IX.128)}$$

sau valorii (v. (IX.122))

$$\zeta = 2 \operatorname{th}^2 2\mathscr{J} - 1 (= \pm (1 - \varkappa^2)^{1/2}) = 0. \quad \text{(IX.129)}$$

Reamintindu-ne că $\mathscr{J} \equiv \beta J = J/kT$ rezultă că singularitatea lui $K(\varkappa)$ corespunde valorii $T = T^c$ pentru care

$$\zeta = 2 \operatorname{th}^2(2J/kT^c) - 1 = 0 \quad \text{(IX.130)}$$

adică

$$2 \operatorname{th}^2 2J/kT^c = 1 \quad \text{(IX.131)}$$

sau, echivalent

$$\exp(-J/kT^c) = \sqrt{2} - 1$$

$$\operatorname{ch}(2J/kT^c) = \sqrt{2} \quad \text{(IX.131′)}$$

$$\operatorname{sh} 2J/kT^c = 1$$

$$kT^c \approx 2{,}27\, J.$$

Comportarea lui $K(\varkappa)$ în vecinătatea punctului $\varkappa = 1$, descrisă mai simplu cu ajutorul lui ζ în vecinătatea $\zeta = 0$, este de tipul (v. (IX.124))

$$K(\varkappa) \approx \ln 4\zeta^{-1}; \quad \left(\left.\frac{\mathrm{d}K_1(\varkappa)}{\mathrm{d}\varkappa}\right|_{\varkappa=1} \approx \frac{\pi}{2} \text{ finită}\right): \quad \text{(IX.132)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cealaltă funcție neexplicită din expresia căldurii specifice $E(\varkappa)$ nu este singulară în acest punct, avînd valoarea (v. (IX. 127))

$$E(\varkappa)|_{\varkappa=1} \approx 1. \tag{IX.133}$$

Ținînd cont de (IX.131, 132 și 133), în vecinătatea temperaturii critice putem scrie

$$c_{\mathscr{H}=0}(T) \approx \frac{2}{\pi}(J/kT^c)\cdot 2\cdot\left\{-2\ln 4\zeta - 2 - \frac{\pi}{2} + (1-\zeta)\ln 4\zeta\right\} \tag{IX.134}$$

unde, în aceeași vecinătate,

$$\zeta \equiv 2\,\mathrm{th}^2 2\mathscr{J} - 1 = 2(\mathrm{th}^2 2\mathscr{J} - \mathrm{th}^2 2\mathscr{J}^c) = 2(\mathrm{th}\,2\mathscr{J} - \mathrm{th}\,2\mathscr{J}^c)(\mathrm{th}\,2\mathscr{J} + \mathrm{th}\,2\mathscr{J}^c) =$$

$$-2\frac{[\mathrm{th}\,2\mathscr{J} + \mathrm{th}\,2\mathscr{J}^c]\,\mathrm{sh}(2\mathscr{J} - 2\mathscr{J}_c}{(\mathrm{ch}\,2\mathscr{J})(\mathrm{ch}\,2\mathscr{J}_c)} \sim 2\mathscr{J} - 2\mathscr{J}_c = 2J/kT_c\left(\frac{T}{T^c} - 1\right). \tag{IX.135}$$

În consecință

$$c_{\mathscr{H}}(T) \sim \frac{2}{\pi}(2J/kT^c)^2\left\{-\ln\left|\frac{T}{T^c} - 1\right|\right\} \sim -\ln|\varepsilon| \tag{IX.136}$$

$$\left(\varepsilon \equiv \frac{T - T^c}{T^c}\right).$$

(Subliniem că (IX.136) este o lege locală de dependență a căldurii specifice de temperatură, nu globală.)

În punctul critic, atît la dreapta cît și la stînga lui, căldura specifică în cîmp constant (nul) tinde către infinit după legea $c_{\mathscr{H}} \sim -\ln|\varepsilon|$, astfel că în modelul Ising bidimensional se realizează o tranziție de fază cu indicii critici (v. VIII.168) [1]

$$\alpha = \alpha' = 0.$$

Deși acești indici au valorile clasice, remarcăm că ei corespund unei singularități logaritmice a căldurii specifice în punctul critic și nu unei discontinuități cu salt finit (și valori finite ale căldurii specifice) în punctul critic ca în modelele clasice van der Waals și Weiss.

Determinarea celorlalți indici critici β, β', γ, γ' și δ pentru magnetizarea M ca funcție de temperatură, în vecinătatea punctului $T = T^c$, pentru susceptivitatea magnetică izotermă K_T ca funcție de temperatură și pentru magnetizare ca funcție de cîmp (în vecinătatea lui $\mathscr{H} = 0$, la temperatura critică) este posibilă dacă se determină $M = M(T, \mathscr{H})$.

Pentru simplificare, am considerat însă suma de stare cu hamiltonianul Ising cu cîmp nul și mărimile termodinamice calculate anterior nu pot conduce la $M = M(T, \mathscr{H})$.

---

[1] Pe baza analogiilor de la pag. 358, rezultatele se pot extinde la rețeaua de gaz bidimensională.

Yang a arătat că magnetizarea per particulă depinde, în cazul modelului Ising bidimensional, de temperatură, după legea

$$M(T, H=0)=\begin{cases} 0 & T > T_c \\ (1+z^2)^{1/4}(1-6z^2+z^4)^{1/8}(1-z^2)^{-1/2}(z\equiv\exp(-2\mathscr{J}), & T<T_c. \end{cases} \quad \text{(IX.138)}$$

În cazul modelului Ising bidimensional anizotrop ($T_1 \neq T_2$) Onsager (1948) și Yang[1] (în detalii, în 1952) au dedus următoarea expresie pentru magnetizarea în cîmp nul:

$$M = [1 - (\operatorname{sh} 2\mathscr{J}_1 \operatorname{sh} 2\mathscr{J}_2)^{-2}]^{1/8}. \quad \text{(IX.139)}$$

Se deduce că în vecinătatea temperaturii critice

$$M \sim (T_c - T)^{1/8} \quad (T \leqslant T_c)$$

ceea ce înseamnă 1/8 pentru indicele critic β.

Variația lui M/M_0 în funcție de temperatură e descrisă în figura IX.13 (graficul e simetric față de prima bisectoare).

De asemenea s-a arătat că în vecinătatea temperaturii critice susceptibilitatea magnetică în modelul Ising bidimensional tinde la infinit după legea

$$K_T \sim |T - T_c|^{-7/4}$$

deci indicii critici γ și γ' au valorile 7/4.

În sfîrșit, analizînd comportarea derivatelor de ordinul întîi ale potențialelor, constatăm că ele sînt continue în punctul critic. De asemenea.

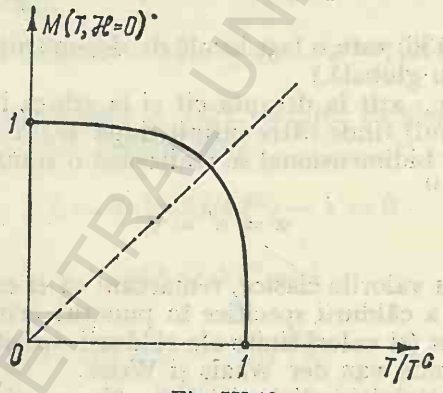


Fig. IX.13

continuitatea entalpiei libere în punctul critic se deduce simplu pe baza relației (IX.123).

Căldura latentă la tranziția în $T = T^c$ este deci nulă.

Tranziția de fază care apare în modelul Ising bidimensional este deci o tranziție de speța a doua (continuă).

În încheiere precizăm că analiza tranzițiilor de fază în modelul Ising al rețelei de gaz se poate face și prin urmărirea distribuției zerourilor sumei de stare macrocanonice (v. [13]).

[1] C. Yang, Phys. Rev., 85, 808 (1952)

X.

TEORII ALE PROPRIETĂȚILOR CRITICE

X.1. TEORII FENOMENOLOGICE. IPOTEZELE LUI LANDAU ȘI ALE LUI WIDOM

Am analizat modelul Ising deoarece este rezolvat exact în cadrul fizicii statistice și valorile indicilor critici pot fi determinate exact. Comparînd aceste valori și pe cele obținute în cazul modelelor clasice cu valorile experimentale descoperim neconcordanțe mai mari sau mai mici. Faptul că modelele nu pot oferi valori corecte pentru toți indicii critici — și este dificil-să părăsim modelele statistice cînd e vorba de obținerea unor rezultate concrete — și faptul că valorile experimentale ale acelorași indici critici pentru sisteme reale de diferite naturi sînt relativ grupate indicînd o prea slabă dependență a proprietăților critice de natura interacției, au făcut ca teoriile stărilor critice să fie dezvoltate și din alte puncte de vedere mai unitare : pe baza postulării unor proprietăți generale ale mărimilor termodinamice sau statistice în vecinătatea stărilor critice. Aceste teorii au apărut atît în cadrul termodinamicii, ca teorii pur fenomenologice, cît și ca teorii semifenomenologice (hibride) și statistice [1]).

Ipotezele lui Landau. Prima teorie fenomenologică în acest sens a fost elaborată de Landau. Ea pleacă de la decompunerea potențialului termodinamic în serie de puteri în vecinătatea punctului critic[2]). La prima vedere ipoteza este bizară. Se știe că această serie nu converge (în domeniul presupus). Într-adevăr, dacă se dezvoltă potențialul Gibbs $G = G(T, \mathscr{H})$ al substanței feromagnetice în vecinătatea punctului critic, atunci în dezvol-

[1]) Pentru ca termodinamica să poată reduce numărul indicilor independenți este necesar, logic, să se introducă presupuneri suplimentare referitoare la proprietățile termodinamice locale în vecinătatea stărilor critice. Într-adevăr, am văzut în paragraful VIII.6 că pe baza principiilor generale ale termodinamicii, se pot stabili numai inegalități între indicii critici. Mai mult, chiar stabilirea unor inegalități necesită ipoteze particularizatoare.

[2]) Se poate arăta că teoria lui Landau este aplicabilă numai dacă numărul lui Ghinzburg Gi satisface relația $Gi \ll \varepsilon \ll 1$ (v. ref. [26] Cap. I, §4).

tarea după puterile lui $T - T^C$ și $\mathscr{H} \to 0$ apar derivate singulare în punctul critic, drept coeficienți; de exemplu

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathscr{H}^2}\right)_{T=T_C,\,\mathscr{H}=0} \sim \chi_T(T = T^C, \mathscr{H} = 0) \to \infty.$$

Trecerea la potențialul Helmholtz $F(T, M)$ nu este o soluție, și în acest caz apărînd coeficienți singulari cum ar fi de pildă

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{T=T^C,\,M=0} \sim C_M(T^C), M = 0) \to \infty.$$

Landau presupune însă singulari termenii de ordin superior ordinului celor folosiți pentru a determina proprietățile critice Există într-adevăr sisteme (cum ar fi substanțele segnetoelectrice, supraconductoare și cristalele lichide) ale căror călduri specifice nu diverg în punctul critic. Din acest punct de vedere e interesat să urmărim consecințele unei asemenea ipoteze despre analiticitatea în ordine inferioare. Ceea ce este surprinzător este faptul că teoria lui Landau conduce la valorile clasice ale indicilor critici.

De exemplu, dezvoltăm în serie după puterile lui M potențialul Helmholtz $F(T, M)$

$$F(T, M) = F_0(T) + F_2(T) \cdot M^2 + F_4(T) \cdot M^4 + \ldots \qquad (X.1)$$

($F(T, M)$ este presupusă funcție pară de M, deci coeficienții puterilor impare ale lui M se anulează).

Acum se dezvoltă în vecinătatea temperaturii critice în serie de puteri ale lui ε, coeficienții $F_j(T)$

$$F_j(T) = F_{j0} + F_{j1}\varepsilon + F_{j2}\varepsilon^2 + \ldots \qquad (X.2)$$

și se scrie ecuația de stare care rezultă din presupunerea acestor dezvoltări în serie

$$\mathscr{H} = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = 2[F_{21}M\,\varepsilon + \ldots] + 4[F_{40}M^3 + \ldots] + \ldots \qquad (X.3)$$

Făcînd $\mathscr{H} = 0$ rezultă imediat

$$M^2 \sim \varepsilon \text{ deci } M \sim \varepsilon^{1/2} \qquad (X.4)$$

și, prin definiție, $\beta = 1/2$ (valoarea clasică). Analog, se poate deduce

$$K_T^{-1} = \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial M}\right)_T = 2[F_{21}\varepsilon + \ldots] + 12\,M^2[F_{40} + F_{41}\varepsilon + \ldots] + \ldots \qquad (X.5)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci

$$K_T^{-1}(T, \mathscr{H} = 0) = \begin{cases} 2F_{21}\varepsilon + \dots & T > T^c \\ 4F_{21}\varepsilon + \dots & T < T^c \end{cases} \qquad (X.6)$$

și rezultă

$$\gamma = \gamma' = 1.$$

Mai departe, făcînd $T = T^c$, din (X.3) rezultă direct

$$\mathscr{H}(T^c, M) \sim M^3 \qquad (X.7)$$

deci

$$\delta = 3.$$

Într-o manieră asemănntoare se arată că $\alpha = \alpha' = 0$ și căldurile specifice au un salt finit. Mai mult, teoria lui Landau regăsește același raport ca cel clasic pentru constantele de proporționalitate la stînga și la dreapta punctului critic.

Ipoteza omogenității. În 1965, Widom[1]) introduce în teoria stărilor critice ipoteza omogenității (similitudinii) potențialelor termodinamice în vecinătatea stărilor critice.

Dacă rescriem ecuația (X.3) în vecinătatea stării critice astfel

$$\mathscr{H} = a'M(\theta + b'M^2) \qquad (X.8)$$

am putea acuza puterea a doua a lui M din paranteză de rezultatul greșit $\beta = 1/2$ (neconcordant cu cel experimental). Dacă $\beta = c'$ este valoarea corectă, atunci în vecinătatea stării critice ecuația de stare ar putea fi de forma

$$\mathscr{H} = aM(\theta + bM^{1/c'}) \qquad (X.9)$$

dar legea locală

$$M \sim \theta^{c'} \qquad (X.10)$$

poate fi obținută și din ecuația mai generală

$$\mathscr{H} = a'M(\theta + b'M^{1/c'})^d \qquad (X.11)$$

a cărei proprietate evidentă e omogenitatea în cele două variabile θ și $M^{1/c'}$, omogenitate descrisă prin relația

$$f(\lambda\theta, \lambda M^{1/c'}) = \lambda^d f(\theta, M^{1/c'}); \quad (Mf(\theta, M^{1/c'}) \equiv \mathscr{H}). \qquad (X.12)$$

Teoria proprietăților critice, bazată pe ipoteza omogenității, a fost dezvoltată atît pentru fenomenele critice statice, de echilibru, cît și pentru

[1]) B. Widom, Journ. Chem. Phys., 41, 1633 (1964); 43, 3892, 3898 (1965).

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

fenomenele critice de neechilibru (dinamice) din vecinătatea punctelor critice. Ultima ramură se concentrează asupra proprietăților generale ale funcției de corelație $G(\vec{r}, t)$, dependentă de timp sau ale transformatei sale Fourier — factorul dinamic de structură $\mathcal{S}(\vec{q}, \omega)$. Proprietățile funcției de corelație independentă de timp și ale potențialelor termodinamice și ecuațiilor de stare în vecinătatea stărilor critice formează obiectul primei ramuri. Analizăm unele aspecte ale acestei teorii în cazul sistemelor magnetice.

În acest caz ipoteza omogenității (statice) are următorul conținut: potențialul Gibbs $G(\varepsilon, \mathcal{H})$ este (în vecinătatea stării critice) funcție omogenă (generalizată) în raport cu ambele argumente ε și $\mathcal{H}$.

Spunem că funcția $f(x, y)$ este omogenă în sens general [1]) dacă pentru λ arbitrar

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y); \tag{X.13}$$

a și b se numesc indici de omogenitate.

Este extrem de simplu de arătat că această condiție poate fi scrisă echivalent sub una din următoarele forme

$$\begin{aligned} f(\lambda^{a_1} x, \lambda^{b_1} y) &= \lambda^{p_1} f(x, y) \\ f(\lambda^{a_2} x, \lambda^{b_2} y) &= \lambda^{p_2} f(x, y) \\ f(\lambda^{a_3} x, \lambda^{b_3} y) &= \lambda^{p_3} f(x, y). \end{aligned} \tag{X.14}$$

Oricare ar fi forma de exprimare a omogenității (X.13) considerate a funcției f de două variabile, ea implică existența a cel puțin doi parametri independenți.

Pe baza ipotezei omogenității statice și a definiției (X.13) rezultă că, în vecinătatea stărilor critice, potențialul Gibbs al sistemelor magnetice satisface ecuația

$$G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_{\mathcal{H}}} \mathcal{H}) = \lambda G(\varepsilon, \mathcal{H}). \tag{X.15}$$

Singură, ipoteza omogenității nu poate determina parametrii a_ε și $a_{\mathcal{H}}$, aceștia rămînînd independenți în cadrul ei. Însă ea implică posibilitatea exprimării tuturor indicilor critici cu ajutorul a numai doi indici a_ε și $a_{\mathcal{H}}$. Imposibilitatea de a stabili relații (diferite de cele de inegalitate) între indicii critici în cadrul termodinamicii a fost depășită, dar cu prețul unei ipoteze suplimentare.

---

[1]) Definiția generală a funcțiilor omogene generalizate este conținută în relația $f(\lambda_1 x, \lambda_2 y, \ldots) = g(\lambda_1, \lambda_2, \ldots) f(x, y, \ldots)$. Funcția f se numește omogenă condiționat sau necondiționat dacă parametrii λ_i sînt sau nu dependenți. În teoria funcțiilor omogene se demonstrează că dacă f e continuă și λ_i sînt independenți sau dependenți, dar satisfac relații monomiale, atunci f are o formă monomială.

Din relația (X.15) se poate deduce că și celelalte potențiale: energia liberă (Helmholtz) $F(\varepsilon, M)$ entalpia $E(S, \mathcal{H})$ și energia internă $U(S, M)$ sînt funcții omogene generalizate, în vecinătatea stărilor critice. Cum aceste funcții sînt transformate Legendre una în raport cu alta vom studia proprietățile de omogenitate ale transformatei Legendre a lui f (v. (X.13)) de exemplu, în raport cu prima variabilă, x. Această transformată este prin definiție

$$g(z(x, y), y) \equiv f(x, y) - x \cdot z(x, y) \tag{X.16}$$

unde

$$z(x, y) \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \text{ satisface evident (v. (X.13)) relația}$$

$$z(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^{1-a} z(x, y). \tag{X.17}$$

Exprimînd (din (X.16) $f(x, y)$ putem scrie

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = g\,(z(\lambda^a x, \lambda^b y) + \lambda^a x\, z(\lambda^a x, \lambda^b y)) \tag{X.18}$$

și apoi, folosind proprierățile (X.13 și 17) deducem

$$g(\lambda^{1-a}\,(z(x, y), \lambda^b y) = \lambda f(x, y) - \lambda^a x\, \lambda^{1-a}\, z(x, y) = \lambda g(z(x, y), y) \tag{X.19}$$

ceea ce înseamnă că $g(z, y)$ este funcție omogenă cu indicii de omogenitate $1-a$ și b. Din (X.15) rezultă deci omogenitatea celorlalte potențiale termodinamice

$$\begin{aligned} &F(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon,\ \lambda^{a_M} M) = \lambda F(\varepsilon,\ M) \qquad (a_M = 1 - a_{\mathcal{H}}) \\ &E(\lambda^{a_S} S,\ \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H}) = \lambda E(S,\ \mathcal{H}) \qquad (a_S = 1 - a_\varepsilon) \\ &U(\lambda^{a_S} S,\ \lambda^{a_M} M) = \lambda U(S,\ M). \end{aligned} \tag{X.20}$$

Pe baza ipotezei de omogenitate putem stabili relații între indicii critici și ecuații de stare reduse. De exemplu, derivînd parțial relația (X.15) în raport cu $\mathcal{H}$ se obține direct

$$\lambda M(\varepsilon, \mathcal{H}) = \lambda^{a_{\mathcal{H}}} M(\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon,\ \lambda^{a_{\mathcal{H}}}\mathcal{H}). \tag{X.21}$$

Pentru a deduce indicele critic β pentru parametrul de ordine M, se face $\mathcal{H} = 0$ și se alege

$$\lambda = \left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/a_\varepsilon}; \tag{X.22}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din (X.21) rezultă

$$M(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{(1-a_{\mathscr{H}})\, a_\varepsilon^{-1}} \tag{X.23}$$

deci

$$\beta = \frac{1 - a_{\mathscr{H}}}{a_\varepsilon}. \tag{X.24}$$

Analog, făcînd în (X.21) $\varepsilon = 0$ și alegînd

$$\lambda = \mathscr{H}^{-1/a_{\mathscr{H}}} \tag{X.25}$$

se obține

$$M(0, \mathscr{H}) = \mathscr{H}^{(1-a_{\mathscr{H}})\, a_{\mathscr{H}}^{-1}}\, M(0,1) \tag{X.26}$$

și deci indicele critic δ pentru izoterma critică este

$$\delta = \frac{a_{\mathscr{H}}}{1 - a_{\mathscr{H}}}. \tag{X.27}$$

Din (X.24 și 27) rezultă

$$a_\varepsilon = \beta^{-1}(\delta + 1)^{-1} \tag{X.28}$$

$$a_{\mathscr{H}} = \delta(\delta + 1)^{-1} \tag{X.28}$$

$$(a_{\mathscr{H}} a_\varepsilon^{-1} = \beta\delta). \tag{X.29'}$$

Pentru a găsi indicele critic pentru susceptibilitate în funcție de cei doi indici de omogenitate a_ε și $a_{\mathscr{H}}$, se derivează (X.21) în raport cu $\mathscr{H}$ și se deduce ca mai înainte

$$K_T(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{-(2a_{\mathscr{H}}-1)\, a_\varepsilon^{-1}}\, K_T(-1, 0) \tag{X.30}$$

deci

$$\gamma' = \frac{2a_{\mathscr{H}} - 1}{a_\varepsilon}. \tag{X.31}$$

Acum putem deja stabili o relație între indicii critici, ducînd (X.28 și 29) în (X.31); rezultă așa-zisa egalitate a lui Widom

$$\gamma' = \beta(\delta - 1) \qquad (\beta + \gamma' = \beta\delta) \tag{X.32}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corespunzătoare limitei de egalitate a celei de a doua inegalități a lui Griffith (VIII. 219). În general, relațiile care se pot deduce din ipoteza similitudinii, sînt egalitățile asociate inegalităților generale deduse pe cale termodinamică. De asemenea se mai pot deduce egalitățile indicilor critici care descriu comportarea mărimilor la stînga și la dreapta punctului critic. Astfel, alegînd

$$\lambda = \varepsilon^{-a_\varepsilon^{-1}} \tag{X.33}$$

în (X.21), se obține

$$\gamma = \frac{2a_{\mathcal{H}} - 1}{a_\varepsilon} = \gamma'. \tag{X.34}$$

Analog se deduce

$$\alpha = \alpha'. \tag{X.35}$$

Posibilitatea de a deduce aceste egalități este un indiciu al gradului de plauzibilitate a ipotezei de omogenitate. Se poate merge și pe o o altă cale, deducînd ecuații de stare reduse (legi ale stărilor corespondente). Alegînd în (X.21)

$$\lambda = |\varepsilon|^{-a_\varepsilon^{-1}} \tag{X.36}$$

pe baza relațiilor (X.29′ și 32) se deduce ecuația de stare redusă

$$\frac{M(\varepsilon, \mathcal{H})}{|\varepsilon|^\beta} = M\left(\frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}, \frac{\mathcal{H}}{|\varepsilon|^{\beta\delta}}\right) \tag{X.37}$$

sau

$$m = M(\pm 1, h) \equiv F_\pm(h) \tag{X.37′}$$

unde [1])

$$\begin{aligned} m &\equiv |\varepsilon|^{-\beta} M(\varepsilon, \mathcal{H}) \\ h &\equiv |\varepsilon|^{-\beta\delta} \mathcal{H}(\varepsilon, M). \end{aligned} \tag{X.38}$$

Semnul + în (X.37′) corespunzînd lui $T > T^c$ și — lui $T < T^c$. O ecuație de stare de tipul (X.38) a fost verificată experimental. (Revenind la ecuația de stare (X.12), se poate demonstra riguros că $c' = \beta$ și $d = \gamma$).

---

[1]) m și h sînt variabile „adimensionale" în vecinătatea stărilor critice în sensul că ele se comportă ca funcții omogene de ordin zero în ε.

BCU ICI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

X.2. PROPRIETĂȚILE FUNCȚIILOR DE CORELAȚIE BIPARTICULĂ. INDICII CRITICI MICROSCOPICI

Pentru a construi o imagine microscopică în vecinătatea stărilor critice va trebui să apelăm în primul rînd la acele mărimi ale fizicii statistice care sînt cel mai puternic afectate în această vecinătate și în același timp pot fi corelate mai direct de observațiile experimentale. O astfel de mărime este, așa cum ne vom convinge, funcția de corelație biparticulă. Aceasta se introduce cu ajutorul funcției de distribuție redusă biparticulă, ultima putînd fi definită, la rîndul ei, cu ajutorul funcției de distribuție totale.

Așa cum vom vedea mai tîrziu în calcularea mediilor mărimilor dinamice (dependente de variabilele dinamice, canonice ale sistemului de particule) sînt implicate, de cele mai multe ori, funcțiile reduse de ordin inferior (uni, bi sau cel mult triparticulă). Continuăm să ne situăm în cazul sistemelor de particule identice cu hamiltonianul de tipul

$$H = H^0 + H' = H^0(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) + H'(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \qquad (X.39)$$

simetrici în raport cu permutarea variabilelor canonice ale oricărei perechi de particule. În particular, hamiltonianul frecvent considerat anterior cu

$$H^0 = \sum_i H^0(p_i) \qquad (X.40)$$

$$H' = \sum_{i<j} V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \qquad (X.40')$$

unde

$$\vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j \qquad (X.41)$$

este de acest tip. ($H^0(p_i)$ sînt aceleași funcții de p_i, $V_{ij}(\vec{r}_{ij})$ — aceleași funcții de $\vec{r}_{ij}$).

Atunci și funcțiile de distribuție (canonică, de exemplu) păstrează simetria hamiltonianului și media pe ansamblul statistic a unei mărimi dinamice care poate fi exprimată cu ajutorul sumei unor funcții simetrice uni,bi, tri pînă la s-patriculă va putea fi exprimată numai cu ajutorul funcțiilor de distribuție reduse uni, bi, tri pînă la s-particulă.

Vom defini funcția de distribuție redusă uniparticulă integrînd funcția de distribuție totală după toate variabilele canonice ale celorlalte $N-1$ particule. (Integrarea poate implica aici și sumările subînțelese la efectuarea mediilor pe ansamblu statistic considerat; de exemplu în cazul ansamblului macrocanonic apare sumarea în raport cu numărul de particule). Mai exact, în cazul distribuției canonice vom defini funcția de distribuție uniparticulă $d_1(\vec{p}_1, \vec{r}_1)$ astfel

$$d_1(\vec{p}_1, \vec{r}_1) \equiv \frac{N!}{(N-1)!} Z_N^{-1} \int \mathrm{d}\vec{p}_2\, \mathrm{d}\vec{p}_3 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N\, \mathrm{d}\vec{r}_2 \mathrm{d}\vec{r}_3 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \exp(-\beta H). \qquad (X.42)$$

Dacă hamiltonianul H are forma (X.39) cu H^0 de tipul (X 10), atunci $d_1(\vec{p}, \vec{r})$ se poate factoriza astfel

$$d_1(\vec{p}, \vec{r}) = M(p)\, n_1(\vec{r}) \tag{X.43}$$

unde, evident, $M(p)$ este distribuția Maxwell uniparticulă pentru impuls

$$M(p) \equiv (2\pi mkT)^{-3/2} \exp(-p^2/2mkT) \tag{X.44}$$

iar $n_1(\vec{r})$ este factorul care mai rămîne

$$n_1(\vec{r}) \equiv NV^{-N}Q^{-1}\int \mathrm{d}\vec{r}_2 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \exp(-\beta H') \tag{X.45}$$

unde Q este integrala de configurație

$$Q \equiv V^{-N}\int \mathrm{d}^N \vec{r} \exp(-\beta H'). \tag{X.46}$$

Funcția de distribuție redusă uniparticulă apare în mod natural la calcularea mediei oricărei funcții de variabilele canonice (microscopice) exprimată ca suma unor funcții identice uniparticulă. Și mai particular să considerăm densitatea (de particule) din spațiul fizic tridimensional $(\vec{r})$ ca funcție de variabilele canonice (microscopice). În cazul particulelor punctuale densitatea de particule în punctul $\vec{r}$ al spațiului fizic este

$$n_f(\vec{r}\,; \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \equiv n_f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \tag{X.47}$$

În ansamblul canonic, media acestei funcții este, prin definiție, următoarea integrală

$$\langle n_f(\vec{r}) \rangle \equiv Z_N^{-1}\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{r}_N\, \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N \left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp[-\beta(H^0 + H')] = \right.$$

$$= V^{-N}Q^{-1} \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_i\, \mathrm{d}\vec{r}_{i+1} \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \exp[-\beta H'(\vec{r}_i \to \vec{r})] =$$

$$= NV^{-N}Q^{-1}\int \mathrm{d}^{N-1}\vec{r} \exp[-\beta H'(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)] \equiv n_1(\vec{r}). \tag{X.48}$$

Dacă H' este invariant față de translațiile spațiale, atunci el depinde doar de pozițiile relative biparticulă $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ și, în acest caz, $n_1(\vec{r})$ este constantă.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala spațială a lui $\langle n_f(\vec{r}) \rangle$ pe volumul V se identifică cu numărul total de particule și se deduce simplu că în acest caz $\langle n_f(\vec{r}) \rangle$ reprezintă densitatea (constantă) de particule a sistemului. Într-adevăr

$$NV^{-N} Q^{-1} \int_V d\vec{r} \int_V d^{N-1}\vec{r} \exp(-\beta H') = N = \int_V d\vec{r} \langle n_f(\vec{r}) \rangle =$$

$$= V \cdot \langle n_f(\vec{r}) \rangle \tag{X.49}$$

deci

$$\langle n_f \rangle = \frac{N}{V} = n. \tag{X.50}$$

Penultima relație descoperă semnificația generală a mărimii $\langle n_f(\vec{r}) \rangle$ dependentă de punctul r din spațiul fizic. Pe baza relației (X.48) se deduce că densitatea de particule din spațiul fizic în puntul $\vec{r}$ se identifică cu factorul $n_1(\vec{r})$ din definiția (X.43); de aceea vom nota ambele aceste mărimi simplu cu $n(\vec{r})$.

Funcția de distribuție redusă biparticulă $d_2(\vec{p}_1, \vec{r}\,; \vec{p}_2, \vec{r}_2)$ este definită în mod analog, integrînd funcția de distribuție totală după toate variabilele celorlalte $N - 2$ particule. Mai exact, în cazul distribuției canonice

$$d_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1\,; \vec{p}_2, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} Z_N^{-1} \int d\vec{p}_3 \ldots d\vec{p}_N \, d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N \exp[-\beta(H^0 + H') =$$

$$= M(p_1)\, M(p_2)\, n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{X.49}$$

unde, evident, $M(p)$ e distribuția Maxwell (X.44), iar

$$n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N(N-1)\, V^{-N} Q^{-1} \int d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N \exp(-\beta H') \tag{X.50}$$

cu H' simetric în raport cu $\vec{r}_i$.

Funcțiile $d_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1\,; \vec{p}_2, \vec{r}_2)$ apar în mod natural la calcularea mediilor funcțiilor dinamice (microscopice) (de $\vec{r}_i, \vec{p}_i$) biparticulă, simetrice în raport cu permutările oricăror două particule. În particular, $n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ apare în mod natural la calcularea mediei produsului

$$n_f(\vec{r}) \cdot n_f(\vec{r}') \tag{X.51}$$

unde n_f este densitatea de particule din spațiul tridimensional fizic. Media acestui produs nu este în general egală cu produsul mediilor pe ansamblul canonic ale celor doi factori; aceasta înseamnă că probabilitatea ca o particulă să fie situată într-o vecinătate a punctului $\vec{r}$ este în general influențată

de localizarea alteia într-o vecinătate a punctului $\vec{r}'$, adică evenimentele de localizare nu mai sînt independente, ci corelate [1]; aceasta pentru că funcția $n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nu poate fi factorizată ca

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_1(\vec{r}_1) \cdot n_1(\vec{r}_2) \tag{X.53}$$

fapt evident din (X.50). În general, abaterea lui n_2' de la forma (X.14), adică diferența

$$n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - n_1(\vec{r}_1) \cdot n_2(\vec{r}_2) \equiv g_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{X.53}$$

sau o mărime proporțională cu ea, se numește corelație sau funcție de corelație. Există mai multe convenții în acest sens.

Revenind la (X.51) din definiția (X.47) rezultă (în cazul particulelor punctuale) produsul

$$n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r}') = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\, \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \tag{X.54}$$

și deci pentru media pe ansamblul canonic se poate scrie

$$\langle n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r}') \rangle = Z^{-1} \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N\, \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N \Big(\sum_{i,j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \times$$

$$\times \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j)\Big) \exp\left[-\beta(H^0 + H')\right] = Z^{-1} \int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N\, \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N \times$$

$$\times \left[\sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\, \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\, \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j)\right] \times$$

$$\times \exp\left[-\beta(H^0 + H')\right] = n_1(\vec{r})\, \delta(\vec{r} - \vec{r}') + n_2'(\vec{r}, \vec{r}'). \tag{X.55}$$

---

[1] Măsurătorile implicate sînt considerate simultane. De exemplu, dacă $N_{\vec{r}_1}$ este numărul particulelor din vecinătatea lui $\vec{r}_1$ de volum $V_{\vec{r}_1}$, iar $N_{\vec{r}_2}$ este numărul particulelor din vecinătate lui $\vec{r}_2$ de volum $V_{\vec{r}_2}$, atunci vom urmări limitele simultane:

$$\lim_{\substack{V_{\vec{r}_1} \to 0 \\ V_{\vec{r}_2} \to 0}} \frac{N_{\vec{r}_1} \cdot N_{\vec{r}_2}}{V_{\vec{r}_1} \cdot V_{\vec{r}_2}}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(Pentru stabilirea acestei egalități s-a ținut cont de proprietățile distribuției δ a lui Dirac, de faptul că în prima sumă apar N termeni, că în a doua sumă apar $N(N-1)$ termeni și că H' este simetric în r_i; s-au avut în vedere definițiile (X.45 și 50). Primul termen, din ultima egalitate (X.55) descrie corelația particulei cu ea însăși).

Dacă presupunem hamiltonianul H' invariant în raport cu translațiile spațiale, atunci media (X.55) nu poate depinde decît de vectorul poziției relative, deci

$$\langle n_f(r)\, n_f(r') \rangle = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n_2'(\vec{r} - \vec{r}'). \tag{X.56}$$

În particular, acesta este cazul pentru H' de tipul (X.40'). Dacă, mai mult, H' este invariant și în raport cu rotațiile spațiale (de exemplu dacă

$$V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \equiv V_{ij}(r_{ij})) \tag{X.40''}$$

atunci, conform definiției (X.50), n_2' va depinde numai de distanța dintre punctele considerate din spațiul fizic, deci

$$n_2'(\vec{r}, \vec{r}') \equiv n_2'(|\vec{r} - \vec{r}'|). \tag{X.57}$$

Pentru a evidenția corelația, vom scrie conform lui (X.53)

$$n_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_1(\vec{r}_1)\, n_2(\vec{r}_2) + g_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{X.58}$$

ceea ce ar corespunde următoarei descompuneri a funcției biparticulă (X. 49) (v. și (X.43))

$$d_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1; \vec{p}_2, \vec{r}_2) = d_1(\vec{p}_1, \vec{r}_1)\, d_1(\vec{p}_2, \vec{r}_2) + g_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1; \vec{p}_2, \vec{r}_2) \tag{X.59}$$

cu

$$g_2(\vec{p}_1, \vec{r}_1; \vec{p}_2, \vec{r}_2) \equiv M(\vec{p}_1)\, (M(p_2) g_2'(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \tag{X.60}$$

În cazul hamiltonianului de interacție invariant în raport cu translațiile spațiale (X.58) se rescrie astfel

$$n_2'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = n^2 + g_2'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{X.61}$$

și definind acum funcțiile

$$n_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = n^{-2}\, n_2'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{X.62}$$

$$\nu_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = n^{-2}\, g_2'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{X.62}$$

se obține

$$n_2(\vec{r}_1' - \vec{r}_2') = 1 + \nu_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \tag{X.64}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă H' este invariant și în raport cu rotațiile spațiale atunci (X.61) se rescrie astfel

$$n_2'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = n^2 g_2'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \tag{X.61'}$$

iar (X.64) devine de forma

$$n_2(r_{12}) = 1 + \nu_2(r_{12}). \tag{X.64'}$$

Funcția ν_2 se numește funcție de corelație biparticulă (pereche). Ea reține din g_2 din (X.59) partea care rămîne după factorizarea distribuțiilor Maxwell și a pătratului densității.

Atenția specială de care se bucură asemenea funcții în fizica statistică este justificată de posibilitatea de a exprima cu ajutorul ei numeroase mărimi termodinamice per particulă sau intensive și unii coeficienți termodinamici cum ar fi compresivitatea izotermă și de posibilitatea de a fi corelată prin intermediul transformatelor sale Fourier de mărimi măsurabile experimental în experiențele de împrăștiere (difuzie) a radiațiilor electromagnetic (razele X) de către fluide.

Astfel, în cazul hamiltonianului (X.39) cu proprietățile (X.40 și 40') rezultă următoarea exprimare a energiei interne per particulă

$$u(T, n) \equiv N^{-1}Z_N^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}\,[H^0(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) + H'(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)] \times$$

$$\times \exp[-\beta(H^0 + H')] = \int \mathrm{d}\vec{p}\,\frac{p^2}{2m}M(p) + \frac{1}{2}N^{-1}\int \mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2\,V(\vec{r}_{12}) \times$$

$$\times\, n_2'(\vec{r}_{12}) = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}n^{-1}\int \mathrm{d}\vec{r}_{12}\,V(\vec{r}_{12})\,n_2'(\vec{r}_{12})\,; \tag{X.65}$$

dacă în plus $V_{ij}(\vec{r}_{ij})$ au și proprietatea (X.40'') atunci (v. (X.62))

$$u(T, n) = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}n\int \mathrm{d}\vec{r}\cdot V(r)\,n_2(r). \tag{X.65'}$$

O expresie de acest tip se poate deduce și pentru presiune, dacă plecăm de la relația exactă

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{6V}\sum_{i,j}\left\langle \vec{r}_{ij}\cdot\frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}\right\rangle$$

dedusă ca teoremă a virialului. Vom presupune V_{ij} cu proprietatea (X.40'') și vom ține cont de definițiile lui n_2' și n_2; rezultă

$$\frac{1}{6V}\sum_{i,j}\left\langle \vec{r}_{ij}\frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}}\right\rangle = \frac{1}{3V}\sum_{i<j}\left\langle r_{ij}\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right\rangle =$$

$$= \frac{1}{3V}\,\frac{1}{2}\,N(N-1)\int \mathrm{d}\vec{r}_1\,\mathrm{d}\vec{r}_2\,\frac{\partial V_{12}}{\partial r_{12}}r_{12}Z_N^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{p}\int \mathrm{d}^{N-2}\vec{r}\,\exp\left(-\beta H\right) =$$

$$= \frac{1}{6}n^2\int \mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\partial V(r)}{\partial r}\,r n_2(r) \tag{X.66}$$

deci

$$p = nkT - \frac{1}{6}n^2\int \mathrm{d}\vec{r}\,\frac{\partial V(r)}{\partial r}\,r n_2(r). \tag{X.67}$$

Este clar că aproximația folosită pentru obținerea relației (VII.19) este următoarea aproximație pentru funcția de distribuție biparticulă din spațiul configurațiilor

$$n_2'(r_{12}) = n^2 n_2(r_{12}) \approx \frac{1}{2}n^2\exp\left[-\beta\, V_{12}(r_{12})\right]. \tag{X.68}$$

Acum în mod special ne interesează exprimarea în această manieră a coeficientului de compresibilitate izotermă χ (al fluidelor) pentru care cunoaștem legătura cu fluctuația numărului de particule din ansamblul macrocanonic

$$\frac{\overline{N^2}-\overline{N}^2}{\overline{N}} = -\,kT\,\frac{\overline{N}}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\langle N\rangle,T} = kTn\chi_T. \tag{X.69}$$

Avînd în vedere trecerea la limita termodinamică $N\to\infty$, $V\to\infty$, $\frac{N}{V}=$ = constant, finit, putem rămîne în cadrul distribuției canonice, calculînd mediile cu ajutorul ei chiar atunci cînd acest lucru pare impropriu.

Separăm din sistemul cu N particule, considerat închis și la temperatura T o parte de volum V_1 și calculăm numărul mediu de particule cu ajutorul densității medii $\langle n_f(\vec{r})\rangle$ de particule din spațiul tridimensional fizic $(\vec{r})$ ultima medie fiind luată pe ansamblul canonic al întregului sistem. Ținînd cont de (X.48) se obține direct exprimarea cu ajutorul densității uniparticulă $n(\vec{r})$ din spațiul fazelor

$$\bar{N}_{V_1} \equiv \int_{V_1}\mathrm{d}\vec{r}\,\langle n_f(\vec{r})\rangle = \int_{V_1}\mathrm{d}\vec{r}\,n(\vec{r}). \tag{X.70}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În mod analog se calculează media pătratului numărului de particule din V_1

$$\overline{N^2_{V_1}} \equiv \int_{V_1} d\vec{r} \int_{V_1} d\vec{r}' \langle n_f(\vec{r}) n_f(\vec{r}') \rangle = \int_{V_1} d\vec{r} \int_{V_1} d\vec{r}' [n_1(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') +$$

$$+ n_2'(\vec{r}, \vec{r}')] = \int_{V_1} d\vec{r}\, n_1(\vec{r}) + \int_{V_1} d\vec{r} \int_{V_1} d\vec{r}' n_2'(\vec{r}, \vec{r}'). \qquad (X.70')$$

Considerăm sistemul mare și omogen astfel că

$$\langle n_f(\vec{r}) \rangle = n(\vec{r}) = \text{constant} \equiv n \qquad (X.71)$$

și revenim la membrul stîng din relația (X.69) substituind

$$\overline{N}^2_{V_1} \quad \text{cu} \quad \int_{V_1} n d\vec{r} \int_{V_1} n\, d\vec{R} \qquad (X.70'')$$

iar

$$\int_{V_1} d\vec{r} \int_{V_1} d\vec{r}' n_2'(\vec{r} - \vec{r}') = \int_{V_1} d\vec{r} \int d\vec{r}' n^2 n_2(\vec{r} - \vec{r}') \quad \text{cu}$$

$$\int_{V_1} d\vec{r} \cdot n \int d\vec{R} \cdot n n_2(\vec{R}); \qquad (X.70''')$$

trecînd la limita termodinamică, putem considera V_1 oricît de mare și se deduce

$$\frac{\overline{N^2_{V_1}} - \overline{N}^2_{V_1}}{\overline{N}_{V_1}} = \frac{\int_{V_1} d\vec{r} \cdot n \left\{ 1 + n \int d\vec{R} [n_2(\vec{R}) - 1] \right\}}{\int d\vec{r} \cdot n} \to 1 + n \int d\vec{R} \cdot \nu_2(\vec{R}) \qquad (X.72)$$

unde ultima integrală se efectuează pe un volum foarte mare. Ultima expresie așa cum a fost concepută, poate fi indentificată cu (X.69) astfel că se obține următoarea exprimare a coeficientului de compresibilitate izotermă prin funcția de corelație biparticulă ν_2

$$kTn\chi_T = 1 + n \int d\vec{r}\, \nu_2(r). \qquad (X.73)$$

Considerațiile anterioare se pot relua în cazul distribuției macrocanonice. În acest caz mediile mărimilor microscopice $n_f(r)$ (X.47) și $n_f(r)\, n_f(r')$ (X.54) sînt

BUJIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

definite prin

$$\left\{\begin{matrix}\langle n_f(\vec{r})\rangle \\ \\ \langle n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r})\rangle\end{matrix}\right\} = \Xi^{-1}\sum_{N=0}^{\infty}(N!\,h^{3N})^{-1}\int \mathrm{d}^N\vec{r}\,\mathrm{d}^N\vec{p}\left\{\begin{matrix}n_f(\vec{r}) \\ \\ n_f(\vec{r})\, nf(\vec{r}')\end{matrix}\right\}\times$$

$$\times \exp\left[-\beta(H_N - \mu N)\right]. \tag{X.74}$$

Definind o nouă funcție de corelație $G(r, r')$ prin

$$G(r, r') = \langle\{n_f(\vec{r}) - \langle n_f(\vec{r})\rangle\}\{n_f(\vec{r}') - \langle n_f(\vec{r}')\rangle\}\rangle \tag{X.75}$$

atunci în cazul hamiltonienilor H_N, invarianți față de translațiile spațiale se deduce că

$$G(r - r') = \langle n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r}')\rangle - n^2 \tag{X.76}$$

unde n este densitatea de particule din spațiul fizic. Comparînd (X.76) cu (X.56, 62 și 64) exprimăm $G(r - r')$ sub fub o formă în care să se separe autocorelația particulelor

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n^2\Gamma(\vec{r} - \vec{r}') \tag{X.77}$$

unde $\Gamma(\vec{r} - \vec{r}')$ corespunde acum lui $\nu_2(\vec{r} - \vec{r}')$ din distribuția canonică.

În cazul potențialelor $V_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ care se anulează destul de repede cînd $|\vec{r} - \vec{r}'|$ crește (de exemplu potențialele Lennard-Jones și cel ce descrie interacția sferelor dure) $G(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ scade (prin oscilații, v. (X.38)) către zero cînd $|\vec{r} \to \vec{r}'| \to \infty$ ceea ce corespunde comportării

$$\begin{gathered}\langle n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r}')\rangle \to n^2 \\ \Gamma(|\vec{r} - \vec{r}'|) \to 0 \\ (\nu_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) \to 0)\end{gathered} \tag{X.78}$$

care descriu decuplarea corelațiilor în această limită, pentru potențialele considerate.

Pentru a stabili legătura funcțiilor introduse cu coeficientul de compresibilitate, se introduce (X.76) (considerăm funcțiile lui Hamilton invariante în raport cu translațiile spațiale) în (XI.69) prin intermediul relațiilor

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \langle(N - \langle N\rangle)^2\rangle = \int_V \mathrm{d}\vec{r}\int_V \mathrm{d}\vec{r}'\,[\langle n_f(\vec{r})\, n_f(\vec{r}')\rangle - \langle n_f\rangle^2] =$$

$$= \int_V \mathrm{d}\vec{r}\int_V \mathrm{d}\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') = V\int_V \mathrm{d}\vec{R}\cdot G(\vec{R}) \tag{X.79}$$

$$\langle N\rangle = \int_V \mathrm{d}\,\vec{r}\langle n_f\rangle = \int_V \mathrm{d}\,\vec{r}\cdot n = nV \tag{X.80}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și se obține direct (v. și (X.77))

$$kTn\chi_T = n^{-1}\int \mathrm{d}\,\vec{R}\cdot G(\vec{R}) = 1 + n\int \mathrm{d}\,\vec{R}\cdot \Gamma(\vec{R}) \tag{X.81}$$

care corespunde relației (X.73). Ambele relații (X.73 și 81) pot fi rescrise astfel

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{id}} = 1 + n\int \mathrm{d}\,\vec{r}\cdot \nu_2(\vec{r}) = 1 + n\int \mathrm{d}\,\vec{r}\cdot \Gamma(\vec{r}) \tag{X.82}$$

observînd că în cazul gazului ideal coeficientul de compresibilitate este

$$\chi_T^{id} = \frac{1}{nkT}. \tag{X.83}$$

Relațiile (X.82) sugerează deja comportarea singulară a funcțiilor de corelație biparticulă în vecinătatea stărilor critice. Înainte de a analiza mai detaliat comportarea lor vom corela aceste funcții de mărimile care descriu difuzia radiațiilor la trecerea prin fluide, mai exact de distribuția intensității radiației electromagnetice (X) împrăștiate cvasielastic. Presupunem deci că energiile fotonilor sînt mult mai mari decît energiile de excitare ale moleculelor. Notînd cu $\vec{k}_0$ și $\vec{k}$ impulsurile (tridimensionale) ale fotonului din stările asimptotice incidentă respectiv finală (după împrăștiere) și cu $\vec{q}$ transferul de impuls

$$\vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{k}_0 \tag{X.84}$$

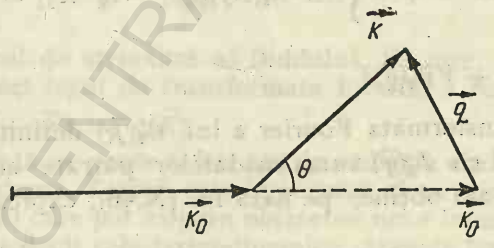


Fig. X.1

rezultă simplu (v. figura X.1) :

$$\vec{q} \equiv |\vec{q}| = 2k \sin(\theta/2) \tag{X.85}$$

unde θ este unghiul de împrăștiere și am presupus $|\vec{k}_0| \approx |\vec{k}| \equiv k$.

Notînd cu $a_i(\vec{q})$ amplitudinea de împrăștiere pe particula i (din fluid) și știind că amplitudinile de împrăștiere a unui fascicul monocromatic pe

două particule, de exemplu particulele 1 și i, diferă printr-un factor de fază dependent de poziția lor relativă, mai exact

$$a_i(\vec{q}) = a_1(\vec{q}) \exp[-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_1)] \tag{86}$$

și că intensitatea $I(\vec{q})$ a radiației difuzate pe direcția care corespunde transferului de impuls este media modulului pătrat al amplitudinii totale, exprimată ca sumă a celor N amplitudini $a_i(\vec{q})$, deducem

$$I(\vec{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} a_1(\vec{q}) \sum_{i=1}^{N} \exp\left([-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_1)]\right) \right|^2 \right\rangle =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \exp[-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \left\langle \sum_{i,j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\, \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \right\rangle =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \sum_{j=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \right\rangle =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \langle n_j(\vec{r})\, n_j(\vec{r}') \rangle =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \int d\vec{r}\, d\vec{r}' \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] [n\delta(\vec{r} - \vec{r}') + n_2'(\vec{r} - \vec{r}')] =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \left\{ \int d\vec{r} \cdot n + V \int d\vec{R} \cdot n_2'(\vec{R}) \exp[-i\vec{q}\ \vec{R}] \right\} =$$

$$= |a_1(\vec{q})|^2 \{N + V\tilde{n}_2'(\vec{q})\} \tag{X.87}$$

unde $\tilde{n}_2'(\vec{q})$ este transformata Fourier a lui $n_2'(\vec{R})$ definită așa cum rezultă din (X.87). Notînd cu $I_0(\vec{q})$ suma modulelor pătrate ale amplitudinilor de împrăștire $a_j(\vec{q})$ am obține, pe baza lui (X.46), expresia

$$I_0(\vec{q}) \equiv N|a_1(\vec{q})|^2 \tag{X.88}$$

astfel că din (X.87) rezultă

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = 1 + n^{-1}\tilde{n}_2'(\vec{q}). \tag{X.89}$$

În cazul unui fluid fără corelații cînd

$$n_2'(\vec{R}) = n^2$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și

$$\tilde{n}_2'(\vec{q}) = n^2\delta(\vec{q}) \tag{X.90}$$

se obține intensitatea

$$I_{fc}(\vec{q}) = I_0(\vec{q})\{1 + n\delta(\vec{q})\} \tag{X.91}$$

foarte puternică în direcția înainte (a impulsului fotonilor incidenți) și foarte mică în rest. Din cauza suprapunerii fasciculului difuzat și a fasciculului incident, $I_{fc}(\vec{q})$ este inobservabilă. Extrăgînd termenul $I_0(\vec{q})n\delta(\vec{q})$ din expresia generală a intensității definim mărimea

$$\begin{aligned}\mathcal{S}(\vec{q}) &= I(\vec{q}) - I_{fc}(\vec{q}) = I(\vec{q}) - I_0(\vec{q})\, n\delta(\vec{q}) = \\ &= I_0(\vec{q})\left\{1 + n^{-1}\int d\vec{R}\cdot e^{-i\vec{q}\vec{R}}[n_2'(\vec{R}) - n^2]\right\} = \\ &= I_0(\vec{q})\left\{1 + n\int d\vec{R}\cdot e^{-i\vec{q}\vec{R}}\nu_2(\vec{R})\right\} = \\ &= I_0(\vec{q})\{1 + n\tilde{\nu}_2(\vec{q})\}\end{aligned} \tag{X.92}$$

unde $\tilde{\nu}_2(\vec{q})$ este transformata Fourier a funcției de corelație biparticu ă ν_2 sau Γ.

Raportul

$$s(\vec{q}) = \frac{\vec{(q)}}{I_0(\vec{q})} = 1 + n\tilde{\nu}_2(\vec{q}) \tag{X.93}$$

se numește factorul de structură al fluidului. El este observabil experimental și este direct legat de transformata Fourier a funcției de corelație biparticulă $\nu_2(\vec{r} - \vec{r}') = \nu_2(\vec{R})$.

Teoria dezvoltată se poate referi atît la radiația electromagnetică cît și la radiația de neutroni. Totuși, este important să se ajungă la frecvențele (lungimile de undă) care pot asigura obținerea unor informații statistice de structură, mai fine decît cele termodinamice. Aceasta înseamnă că în radiațiile electromagnetice trebuie urmărită difuzia radiațiilor X. Dacă ne situăm în domeniul vizibil, atunci împrăștierea este determinată de coeficientul de compresibilitate izotermă adică de proprietățile termodinamice.

Într-adevăr, dacă, în acest caz, în penultima expresie (X.92), se integrează după toate orientările lui $\vec{R}$ prespunînd $\nu_2 = \nu_2(\vec{R})$, se obține

$$s(\vec{q}) = 1 + 4\pi n\int dR\cdot R^2\frac{\sin qR}{qR}\nu_2(R) \tag{X.94}$$

și cum lungimea de undă este mai mare decît domeniul în care $\nu_2(R)$ diferă sensibil de zero (adică e mai mare decît distanța sau raza de corelație), produsul

$$qR = \frac{2\pi}{\lambda} R \tag{X.95}$$

este foarte mic și deci în domeniul în care ν_2 este sensibil nenulă,

$$\frac{\sin qR}{qR} \approx 1 \tag{X.96}$$

și (v.(X.73))

$$s(\vec{q}) \approx 1 + 4\pi n \int dR \cdot R^2 \nu^2(R) = 1 + n \int d\vec{R} \cdot \nu_2(\vec{R}) = nkT\chi_T \tag{X.97}$$

factorul de structură fiind determinat în domeniul vectorilor de undă mici de proprietățile mai grosiere, termodinamice. În același timp, relația (X.97) indică o puternică creștere a difuziei în vecinătatea stării critice, cînd χ_T devine foarte mare. Aceasta corespunde opalescenței critice.

În acest punct semnalăm dependența de temperatură și densitate a funcțiilor de corelație, dependență mascată pînă acum de notațiile folosite dar evidentă din definițiile lor. Să remarcăm că relația (X.73) mai poate fi scrisă simplu, cu ajutorul transformatei Fourier $\tilde{\nu}_2(0)$ a lui $\nu_2(r)$ în punctul $\vec{q} = 0$, astfel

$$nkT\chi_T - 1 = n\tilde{\nu}_2(0, T) \equiv n\tilde{\nu}_2^0(T). \tag{X.98}$$

Cînd T se apropie de temperatura critică T_c, coeficientul de compresibilitate $\chi_T \to \infty$ și deci și $\tilde{\nu}_2^0((T) \to \infty$. Această comportare nu permite exploatarea unor presupuneri referitoare la proprietățile analitice în această vecinătate. De aceea se introduce transformata Fourier a așa-zisei funcții de corelație directă, prin relația

$$\tilde{C}(\vec{q}, T) = \frac{\tilde{\nu}_2(\vec{q}, T)}{1 + n\tilde{\nu}_2(\vec{q}, T)} \tag{X.99}$$

echivalentă cu cunoscuta ecuație integrală Ornstein-Zernike

$$\nu_2(\vec{r} - \vec{r}') = C(\vec{r} - \vec{r}') + n \int d\vec{r}'' \nu_2(\vec{r} - \vec{r}'') C(\vec{r}'' - \vec{r}) \tag{X.100}$$

unde $C(\vec{R})$ este funcția de corelație directă.

O a doua relație între funcțiile ν_2 și C ar permite determinarea lor. Aproximațiile pentru funcțiile de corelație sînt direct legate de completarea ecuațiilor (X.99) sau (X.100) cu o a doua ecuație plauzibilă. Experiențele

în vecinătatea stărilor critice sugerează acest tip de relații, deoarece din (X.98) și (X.99) este evidentă exprimarea

$$[nkT\,\chi_T]^{-1} = 1 - n\tilde{C}(0, T) = 1 - n\int \mathrm{d}\vec{R}\, C(\vec{R}). \tag{X.101}$$

Reamarcăm acum că transformata Fourier a funcției de corelație directe (la valoare nulă a vectorului de undă $\vec{q}$) rămîne finită la temperatura critică, la care membrul stîng al relației (X.101) se anulează, și, mai mult, are valori foarte mici deoarece

$$\tilde{C}(0, T_c) = n^{-1}. \tag{X.102}$$

Ne situăm acum în cazul unui sistem izotrop (funcția lui Hamilton e invariantă și față de rotațiile spațiale) și presupunem că transformata Fourier $\tilde{C}(q, T)$ se poate dezvolta în serie Taylor în jurul punctului $q = 0$. Această presupunere este pilonul central al teoriei Ornstein-Zernike și justifică introducerea funcției de corelație directă. Vom scrie deci

$$\tilde{C}(q) = \int C(R) \exp(-i\vec{q}\vec{R})\, \mathrm{d}\vec{R} = \tilde{C}(0) + \sum_{l=1}^{\infty} \tilde{c}_l(n, T)\, q^l \tag{X.103}$$

unde

$$\tilde{c}_l(n, T) = \frac{1}{l!} \frac{\partial^l \tilde{C}(q)}{\partial q}\bigg|_{q=0} \sim \frac{i^l}{l!} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta^l \sin\theta\, \mathrm{d}\theta \int_0^{\infty} r^{l+2} C(r)\, \mathrm{d}r =$$

$$= -\frac{i^l}{l!} 2\pi \int_1^{-1} u^l \mathrm{d}u \int_0^{\infty} r^{l+2} C(r)\, \mathrm{d}r =$$

$$= -\frac{i^l}{l!} 2\pi \frac{1}{l+1} u^{l+1}\Big|_1^{-1} \int_0^{\infty} r^{l+2} C(r)\, \mathrm{d}r \tag{X.104}$$

iar

$$\hat{\theta} \equiv (\vec{R}, \vec{q}), \quad u = \cos\theta. \tag{X.104'}$$

Din formulele (X.104 și 104') este clar că $\tilde{C}_l(n, T) = 0$ pentru l impar, dacă integralele radiale (momentele de ordin impar ale lui $C(r)$) sînt finite. [Ultima proprietate nu este evidentă, deși din definiția lui $\tilde{C}(\vec{q})$ știm că $C(r)$ este integrabilă pentru $T = T_c$.] Cu aceste presupuneri rezultă că putem scrie

$$\tilde{C}(\vec{q}, T) = \tilde{C}(0, T) + \tilde{c}_2(T)\, q^2 + O(q^4) \tag{X.105}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și, rămînînd la aproximația de ordinul doi în q, vom introduce mărimile

$$\mathscr{R}^2 = -n\tilde{c}_2(T) \sim \int d\vec{r} \cdot C(r)\, r^2\, dr \tag{X.106}$$

cu $\mathscr{R}$ numită lungime Debye (de persistență) și așa-zisa distanță de corelație (sau rază a funcției de corelație) definită prin

$$\xi^{-2} \equiv \mathscr{R}^{-2}[1 - n\tilde{C}(0, T] \tag{X.107}$$

cu proprietatea (v. (X.102))

$$\xi^{-1} \to 0\ (\xi \to \infty) \text{ cînd } T \to T_c. \tag{X.108}$$

Din (X.93, 99, 104 și 107) rezultă

$$\begin{aligned} s(q, T) \equiv 1 + n\tilde{\nu}_2(\vec{q}, T) &= [1 - n\tilde{C}(\vec{q}, T)]^{-1} \approx \\ &\approx \{1 - n[\tilde{C}_0(0, T) + \tilde{c}_2(T)\, q_2]\}^{-1} = \\ &= \left\{1 - n\left[\tilde{C}_0(0, T) - \frac{R^2}{n} q^2\right]\right\}^{-1} = \frac{R^{-2}}{\xi^{-2} + q^2} \end{aligned} \tag{X.109}$$

deci

$$f(q^2, T) \equiv [s(q, T)]^{-1} = R^2[\xi^{-2} + q^2] \tag{X.110}$$

adică inversul factorului de structură (care la rîndul lui este o intensitate relativă) ca funcție de pătratul transferului de impuls trebuie să aibă, în vecinătatea temperaturii critice, o formă liniară. Rezultatele obținute în experiențele cu raze X confirmă acest rezultat.

Ajunși aici, reconstituim funcția de corelație $\nu_2(r, T)$ pe baza transformatei sale Fourier (X.109). Se poate verifica direct că transformata Fourier a lui

$$\nu_2(r\,;\, T,\, n) \sim R^{-2}\, \frac{\exp(-r/\xi))}{r} \tag{X.111}$$

are forma (X.109) și atunci (X.111) justifică denumirea de distanță de corelație adaptată pentru ξ. În (X.111) am introdus în notație dependența lui ν_2 de r, temperatură și densitate moleculară. Proprietatea (X.108) indică o comportare singulară a distanței de corelație cînd $T \to T_c$. Vom defini acum indicii critici microscopici ν și ν' introduși direct anterior prin convențiile

$$\begin{aligned} &\xi \sim \varepsilon^{-\nu}, && \theta \to 0^+ \\ &\xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'}, && \theta \to 0^- \end{aligned} \tag{X.112}$$

BCU FACULTATEA UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$\varepsilon \equiv \frac{T}{T_c} - 1.$$

În cadrul teoriei Ornstein-Zernike se poate deduce că

$$\nu = \frac{1}{2}\gamma, \qquad \nu' = \frac{1}{2}\gamma' \tag{X.113}$$

unde γ și γ' sînt indicii critici (macroscopici) pentru coeficientul de compresibilitate. Într-adevăr, din (X.107, 98 și 99) obținem succesiv

$$\frac{R^2}{\xi^2} = 1 - n\tilde{C}(0, T) = [1 + n\tilde{\nu}_2(0, T) = (nkT\chi_T)^{-1} \sim \varepsilon^{\gamma} \tag{X.113'}$$

deoarece (v. X.88))

$$\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$$

etc.

Teoria Ornstein-Zernike are neajunsul de a conduce, în cazul sistemelor bidimensionale (spațial), la funcții de corelație care cresc odată cu distanța. Rezultatele obținute anterior au presupus dimensiunea spațială egală cu 3. Păstrînd definițiile ca mai înainte se remarcă că ecuația (X.109), consecință a presupunerii (X.105) despre analiticitatea funcției de corelație directă, este valabilă pentru orice valoare a dimensiunii spațiale pe care o vom nota cu d. Totuși, trecînd la funcția $\nu_2(r, T)$, via transformata sa Fourier, se introduce o dependență a rezultatelor de dimensiunea spațiului. Presupunînd (X.109) valabilă și situîndu-ne la temperatura critică ($\xi^{-1}=0$) a rezultat că

$$\begin{aligned} &\nu_2(r\,;\, T_c) \sim r^{-(d-2)}, && d \geqslant 3 \\ &\nu_2(r\,;\, T_c) \sim \ln\, r, && d = 2. \end{aligned} \tag{X.114}$$

În fața acestui rezultat Fisher a propus introducerea unui nou indice critic η, prin convenția

$$\nu_2(r\,;\, T_c) \sim r^{-(d-2+\eta)}, \qquad r \to \infty \tag{X.115}$$

respectiv

$$s(\vec{q},\, T_c) \sim q^{-2+\eta}, \qquad q \to 0 \tag{X.115'}$$

definind teoria lui Ornstein și Zernike ca teoria corespunzătoare lui $\eta = 0$.

Discuția se poate relua pentru sistemele magnetice, cu ajutorul funcției de corelație bispin. Legătura ei cu coeficientul de susceptibilitate izotermă precum și unele exprimări ale ei au fost date cu ocazia studiului modelului Ising. [1)]

[1)] V. și Anexa C

X.3. CONSTRUCȚIA ȘI IPOTEZELE LUI KADANOFF [1) 2)]

Una din principalele teorii statistice care au sugerat originea și au justificat succesele teoriilor fenomenologice ale stărilor critice, în special ale teoriei bazate pe ipoteza omogenității potențialelor termodinamice în vecinătatea stărilor critice a fost dezvoltată de Kadanoff în 1957. Vom concretiza ideile acestei teorii în cadrul modelului Ising bidimensional cu rețea pătratică.

În vecinătatea punctului critic (temperaturii critice) distanța de corelație ξ, definită cu ajutorul lui (X.107), devine mult mai mare decît constanta rețelei, a. Divizăm rețeaua în blocuri pătratice cu dimensiunea La, astfel ca să fie satisfăcute relațiile

$$a \ll La \ll \xi. \tag{X.116}$$

Fiecare bloc conține aproximativ L^2 spini puternic corelați astfel că cei mai mulți vor avea o anumită orientare, în virtutea condiționării probabilităților de orientare în interiorul domeniului de corelație. Numerotînd blocurile cu indicele α, asociem fiecărui bloc parametrul său de ordine local — magnetizarea μ_α pe „domeniu". Substituind rețeaua originală cu o rețea în care blocurile dau dimensiunea noilor celule și asociind centrelor acestora cvasiparticule cu momentele magnetice μ_α, descoperim o rețea cu o simetrie de același tip ca al rețelei originale. Între cvasiparticule există, evident, (v. (X.78)) corelații și cît timp L este o mărime irelevantă în hamiltonian, singurele diferențe dintre cele două modele sînt de ordin cantitativ, referindu-se la valorile diferite ale variabilelor reduse ε și h (pentru rețeaua cea mai detaliată) și $\bar{\varepsilon}$ și $\bar{h}$ (pentru rețeaua mai grosieră) (v. (X.38)). Relațiile dintre ε, h și $\bar{\varepsilon}$, $\bar{h}$ depind de numărul L și, deoarece cînd $T \to T^c$ se anulează atît h, cît și $\bar{h}$, iar rețeaua grosieră își atinge starea critică la aceeași temperatură redusă la care și-o atinge și rețeaua fină (ambele modele fiind construite pentru același sistem), vom presupune aceste relații de forma

$$\bar{h} = b(L)h, \quad \bar{\varepsilon} = c(L)\,\varepsilon \tag{X.117}$$

unde, mai mult, presupunem,

$$b(L) = L^x, \quad c(L) = L^y. \tag{X.118}$$

Dacă hamiltonianul rețelei fine și cel al rețelei grosiere au aceeași structură atunci este natural să presupunem că potențialele Gibbs per „nod" $g(\varepsilon, h)$ și $g(\bar{\varepsilon}, \bar{h})$ pentru rețeaua fină, respectiv grosieră, sînt de fapt aceleași funcții analitice de argumentele lor adică

$$g(\bar{\varepsilon}, \bar{h}) = L^d\, g(\varepsilon, h). \tag{X.119}$$

[1)] L. Kadanoff, Physics, **2**, 263 (1966). Vezi și ref. de la pag. 324.

[2)] În Anexa C prezentăm o interesantă generalizare a teoriei lui Kadanoff, pe baza ecuațiilor grupului de renormare, generalizare datorată lui K. Wilson.

Asociind relațiile (X.117, 118 și 119) obținem relația

$$g(L^{y}\varepsilon, L^{x}h) = L^{d}\, g(\varepsilon, h) \tag{X.120}$$

care descrie proprietatea de omogenitate a potențialului Gibbs, reprezentînd conținutul ipotezei despre omogenitatea (statică) (v. (X.15)) cu singura deosebire că în (X.120) L nu mai este un parametru arbitrar, fiind supus restricțiilor (X.116). Relația (X.120) poate fi rescrisă sub forma

$$g(L^{y/d}, L^{x/d}) = L\, g(\varepsilon, h) \tag{X.120'}$$

și prin comparație cu (X.15) se deduce semnificația indicilor de omogenitate a_ε și $a_{\mathscr{H}}$

$$a_\varepsilon = y/d, \quad a_{\mathscr{H}} = x/d. \tag{X.121}$$

Relațiile (X.119, 120 și 120') permit să definim conținutul ipotezei de universalitate, conform căreia aceeași funcție M apare în relațiile

$$\langle \mu_\alpha \rangle = M(\bar{\varepsilon}, \bar{h}), \quad \langle s_i \rangle = M(\varepsilon, h) \tag{X.122}$$

și aceeași funcție Γ_2 apare în relațiile

$$\begin{aligned} \langle \mu_\alpha \mu_0 \rangle &= \Gamma_2(\bar{r};\ \bar{\varepsilon},\ \bar{h}) \\ \langle s_i s_0 \rangle &= \Gamma_2(r;\ \varepsilon,\ h) \end{aligned} \tag{X.123}$$

unde

$$\bar{r} = r/L. \tag{X.124}$$

Să analizăm mai detaliat funcția de corelație bispin. Introducem funcțiile

$$\begin{aligned} G(r, \varepsilon) &\equiv \langle (s_i - \langle s \rangle)(s_j - \langle s \rangle) \rangle \\ G(\bar{r}, \bar{\varepsilon}) &\equiv \langle (\bar{s}_\alpha - \langle \bar{s} \rangle)(\bar{s}_\beta - \langle \bar{s} \rangle) \rangle \end{aligned} \tag{X.125}$$

unde i și j sînt indici pentru nodurile rețelei fine, iar α și β indici pentru blocuri. De asemenea

$$\begin{aligned} r &\equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \text{ în unități } a \\ \bar{r} &\equiv |\vec{\bar{r}}_\alpha - \vec{\bar{r}}_\beta| = r/L \text{ în unități } La. \end{aligned} \tag{X.126}$$

Se mai introduce parametrul $\mathscr{L}$ prin relația

$$L^{-d} \sum_{i \in \alpha} s_i = \mathscr{L}\, \bar{s}_\alpha \tag{X.127}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\bar{s}_\alpha$ este spinul asociat rețelei grosiere și prin definiție

$$\bar{s}_\alpha = \pm 1 \tag{X.128}$$

iar sumarea se extinde pe cele L^d noduri din blocul α (d — dimensiunea spațială a rețelei). În consecință

$$G(r, \varepsilon) = \mathscr{L}^2 G(\bar{r}, \bar{\varepsilon}) \tag{X.129}$$

$$\beta H_{\text{rețea}} = -h \sum_{i=\alpha}^{p} \sum_{\alpha \in 1} s_i = -h \sum_{\alpha=1}^{p} \bar{s}_\alpha L^d \mathscr{L} \tag{X.130}$$

$$\beta \mathscr{H}_{\text{bloc}} = -\bar{h} \sum_{\alpha=1}^{p} \bar{s}_\alpha \tag{X.130'}$$

ultimii doi termeni corespunzînd hamiltonianilor de interacție cu cîmpul ($h \equiv \beta \mathscr{H}$).
Comparînd (X.130 și 130') se deduce

$$\bar{h} = L^d \mathscr{L} h \tag{X.131}$$

și dacă acceptăm relația

$$\mathscr{L} = L^z \tag{X.132}$$

($\mathscr{L}$ independent de h și ε) se obține (v. (X.131, 132, 117 și 118))

$$z = x - d \tag{X.133}$$

și apoi, din (X.129), rezultă (v. X.118 și 126)

$$G(r, \varepsilon) = L^{2(x-d)} G(\bar{r}, \bar{\varepsilon}) = L^{2(x-d)} G(L^{-1} r, L^y \varepsilon) \tag{X.134}$$

ceea ce înseamnă că funcția de corelație bispin $G(r, \varepsilon)$ este omogenă generalizată în argumentele r și ε. Indicii x și y apar și în definirea proprietăților de omogenitate ale potențialului Gibbs (X.120) și e de așteptat ca (X.134) să permită corelarea indicilor critici microscopici și macroscopici. Alegînd în (X.134)

$$L = \varepsilon^{-1/y} \tag{X.135}$$

se obține

$$G(r, \varepsilon) = \varepsilon^{2(d-x)y^{-1}} G(r \varepsilon^{1/y}, 1) \equiv \varepsilon^{2(d-x)y^{-1}} f(r \varepsilon^{1/y}) \tag{X.136}$$

și, analog, alegînd

$$L = r \tag{X.137}$$

se obține

$$G(r, \varepsilon) = r^{2(x-d)} G(1, \varepsilon r^y) \equiv r^{2(x-d)} l(\varepsilon r^y) \tag{X.138}$$

BCU IAȘI / ULTRA UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece, prin definiția indicilor microscopici ν și η

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu}, \quad G(r, \varepsilon = 0) \sim r^{-(d-2+\eta)} \tag{X.139}$$

rezultă

$$\nu = y^{-1}, \quad -(d - 2 + \eta) = 2(x - d). \tag{X.140}$$

Pe de altă parte, din (X.121) se obține

$$y = d\ a_\varepsilon,\ x = d a_{\mathscr{H}} \tag{X.141}$$

și se poate arăta (în cadrul teoriei lui Widom) că

$$\alpha = \alpha', \quad a_\varepsilon = (2 - \alpha')^{-1} \tag{X.142}$$

$$a_{\mathscr{H}} = \frac{\delta}{\delta + 1} \text{ (v. (X.28))}, \quad \alpha' + \beta(\delta + 1) = 2.$$

Folosind aceste relații ultima ecuație (X.140) ia forma

$$d - 2 + \eta = \frac{2d}{\delta + 1} = \frac{2d\beta}{2 - \alpha} \frac{2\beta}{\nu}. \tag{X.143}$$

Ultima relație corelează indicii η, ν și β.

Se mai poate deduce relația

$$(2 - \eta)\nu = \gamma \tag{X.144}$$

și unele egalități — cazuri limită ale inegalităților dintre indicii critici.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

XI.

ECUAȚII CINETICE PARTICULARE PENTRU SISTEMELE CU CUPLAJ SLAB

XI.1. NATURĂ STATISTICĂ SAU APROXIMAȚIE STATISTICĂ?

Introducerea ansamblului statistic al lui Gibbs face posibilă și introducerea în mod natural în teorie a conceptului de probabilitate, concept în principiu impus de natura fizică a sistemelor și proprietățile lor studiate de fizica statistică. Analogiile relațiilor care pot fi obținute în acest fel cu relațiile termodinamice, fenomenologice, permit o interpretare aproape directă a mediilor definite pe ansamblele statistice. Mai mult, ipotezele fizicii statistice nu sînt infirmate de rezultatele experimentale proprii, ultimele găsindu-și o interpretare posibilă în cadrul acestui sistem rațional. Din punct de vedere teoretic însă, rămîne ca presupunerile fundamentale să fie cît mai mult justificate și reduse, înțelegînd prin aceasta stabilirea relațiilor dintre dinamica conponenților individuali ai sistemelor și ecuațiile statistice compatibile cu termodinamica în cadrul unui sistem optimizat de ipoteze statistice sau, altfel spus, dintre descrierea pur dinamică microscopică și cea microscopică statistică compatibilă cu cea macroscopică.

În mecanica statistică clasică constatăm că descrierea dinamică microscopică (în care e considerat sistemul unic) se referă la o evoluție reversibilă a sistemului și, în general, cvasiperiodică și la mărim dinamice — funcții de coordonatele canonice și timp — deci funcții de punctul reprezentativ al sistemului din spațiul fazelor și momentul de timp la care se consideră p.r. Descrierea microscopică statistică se face pe un ansamblu statistic de sisteme a cărui evoluție „în medie", accesibilă experimental, este cu necesitate ineversibilă. În acest fel introducerea metodei lui Gibbs în fizica statistică implică abordarea următoarelor probleme fundamentale:

I. Reprezentarea cantităților macroscopice observabile prin mediile pe ansamblul statistic ale mărimilor microscopice (dinamice).

II. Tendința de evoluție a valorilor medii spre cele corespunzătoare stărilor de echilibru, descrise de ansamblele staționare, și ireversibilitatea evoluției macroscopice.

III. Posibilitatea unei evoluții macroscopice și statistice ineversibile în condițiile unei dinamici invariante față de inversia temporală, sistemul mecanic avînd o evoluție cvasiperiodică. Toate aceste probleme fundamentale au apărut în forma aceasta sau puțin diferită de la început, în teoria cinetică a gazelor, legată de numele lui Clausius, Maxwell și mai ales de al lui Boltzmann. De altfel conceptul de probabilitate a apărut în fizica statistică în legătură cu funcția uniparticulă de distribuție a vitezelor înainte ca Gibbs să introducă în teorie conceptul de ansamblu statistic și să construiască în acest fel, pe baza analogiilor cu termodinamica, fundamentele fizicii statistice. Preocupat de explicarea fenomenelor de transport și a ideii că funcția de distribuție a lui Maxwell este unica funcție uniparticulă de distribuție pentru vitezele moleculelor gazelor aflate în echilibru termodinamic, Boltzmann a reușit să formuleze în 1872 cunoscuta sa teoremă H, bazată pe ecuația integro-diferențială care-i poartă numele, obținută (în condițiile unor ipoteze statistice și dinamice simplificatoare) pentru funcția de distribuție a gazului la neechilibru. Cu ajutorul acestei ecuații el a arătat că distribuția Maxwell odată instaurată nu variază sub acțiunea ciocnirilor din gazul în echilibru și, mai mult, că o anumită mărime, așa-zisa funcție H, scade monoton odată cu apropierea stării gazului de starea de echilibru, stare caracterizată de distribuția (unică) Maxwell. Teorema H a fost combătută cu violență de contemporanii lui Boltzmann. Nenumăratele dispute prelungite pe o perioadă de aproape treizeci de ani vor favoriza într-o anumită măsură elaborarea pas cu pas de către Boltzmann a interpretării statistice a teoriei cinetice a gazelor și a unor idei ale teoriei ergodice, dar îl vor cufunda pe Boltzmann într-un pesimism dus pînă la sinucidere, în 1906. La puțin timp după moartea lui Boltzmann sînt recunoscute atît teoria sa cinetică, cît și interpretarea ei statistică. Însuși Boltzmann devenise sceptic în privința utilității ecuației sale, după dificultățile întîmpinate la evaluarea coeficienților cinetici pe baza acesteia. Disputele legate de conținutul teoremei H apar de fapt ca formulare a problemei fundamentale III după ce problema II-a a fost rezolvată afirmativ.

Contradicția dintre evoluția temporală monotonă a funcției H și invarianța ecuațiilor dinamice ale componenților individuali față de inversia temporală reprezintă așa zisul paradox al lui Loschmidt care a fost primul care a arătat că teorema H vine în contradicție cu mecanica newtoniană. Să considerăm că o anumită mișcare a absamblului de molecule ale gazului conduce la scăderea funcției H. Inversînd vitezele tuturor moleculelor se obține o mișcare a ansamblului care conduce la creșterea funcției H. Din punctul de vedere al mecanicii newtoniene nici una din cele două mișcări nu pot fi favorizate, deoarece reversibilitatea dinamică este conținută în invarianța ecuațiilor mecanicii față de inversia temporală. Într-adevăr,

ecuațiile mecanicii clasice sînt invariante față de inversia temporală definită de transformările

$$t \to -t$$

$$\dot{q}_i \to -\dot{q}_i.$$

Într-adevăr, dacă funcția lui Lagrange L este conservativă și pătratică în vitezele generalizate $\dot{q}_i$, ecuațiile Euler-Lagrange

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

pot fi scrise sub forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t'}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}'_i} - \frac{\partial L}{\partial q'_i} = 0$$

unde $t' = -t$, $\dot{q}_i(t) = -\dot{q}'_i(-t)$, $q'_i(t) = q_i(-t)$. Aceasta înseamnă că dacă $q_i(t)$ sînt soluții ale ecuațiilor Euler-Lagrange atunci și $q'_i(t)$ sînt soluții ale acestor ecuații, ele corespunzînd aceleiași traiectorii ca cea descrisă în mișcarea $q_i = q_i(t)$ dar parcursă în sens opus cu viteze opuse (coordonate ale vitezelor doar, cu semnele schimbate). Altfel spus, dacă ecuațiile mișcării sînt invariante față de inversia temporală atunci mișcării [1]

$$(\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0, \vec{v}(t_0) = \vec{v}_0, t = t_0) \to (\vec{r}(t_0 + t), \vec{v}(t_0 + t), t_0 + t)$$

îi corespunde mișcarea

$$(\vec{r}(t_0 + t), -\vec{v}(t_0 + t), t) \to (\vec{r}''(t_0 + 2t) = \vec{r}(t_0), v''(t_0 + 2t) = -v(t_0), t_0 + 2t)$$

oricare ar fi t.

Un alt paradox, cel al lui Zermelo, se referă la contradicția dintre evoluția inversibilă a oricărui sistem macroscopic izolat (evoluție descrisă de monotonia funcției H) și cvasiperiodicitatea traiectoriilor p.r. din spațiul fazelor, în anumite condiții precizate în enunțul așa-zisei teoreme de întoarcere a lui Poincaré. Prin cvasiperiodicitatea evoluției sistemului mecanic se înțelege proprietatea acestuia de a trece, după un timp suficient de lung numit timp de întoarcere, prin stări $\{s\}$ oricît de „apropiate" de starea inițială s_0, înțelegînd prin aceasta că orice vecinătate a stării s_0 (într-o topologie care se poate defini comod în spațiul fazelor) conține cel puțin o stare s. (Intoarcerea în vecinătatea stării inițiale implică schimbarea sensului de monotonie al lui H după o anumită perioadă). Demonstrarea acestei proprietăți topologice a „traiectoriilor" se face riguros, ca și în cazul teoremelor ergodice, în cadrul teoriei măsurii. Enunțul teoremei de întoarcere (Poincré, 1890; Caratheodory, 1919) este următorul: Dacă suprafața Σ de energie

[1] V. și § XII.1

constantă are o măsură finită, atunci starea sistemului va deveni, după un timp suficient de lung, oricît de apropiată de starea sa inițială, aproape de-a lungul tuturor traiectoriilor. Ultima expresie „aproape de-a lungul tuturor traiectoriilor" înseamnă că mulțimea stărilor inițiale pentru care afirmațiile restului teoremei nu sînt valide (stări numite excepționale) este de măsură nulă. Se poate arăta, în condițiile teoremei, că mulțimea stărilor excepționale este de măsură nulă. Fie P_0 p.r. din spațiul fazelor, corespunzător stării inițiale definită la momentul t_0. Fie τ un interval de timp și $\{P_n\}$ mulțimea punctelor reprezentative P_n de la momentul $t_0 + n\tau$. Stări excepționale sînt aceste stări P_0 pentru care există o vecinătate δ_{P_0} care nu conține niciunul din punctele mulțimii $\{P_n\}$. Se acoperă suprafața $\sum$ de măsură finită cu o rețea ale cărei ochiuri delimitează mulțimile $\{U_k\}$, suficient de mici, astfel ca pentru orice $P \in \sum$ și în orice vecinătate a sa, δ_P, să existe cel puțin o mulțime U_k care e conținută în δ_P și conține punctul P. Fie X_i mulțimea punctelor excepționale (corespunzătoare stărilor excepționale) din mulțimea U_i; la momentele $t_0 + n\tau$ mulțimea X_i a fost transportată în mulțimile $\{X_i^{(n)}\}$, care nu pot avea, prin ipoteză, puncte comune. Mulțimea infinită numărabilă de mulțimi $X_i^{(n)}$ disjuncte și cu aceeași măsură (pe baza invarianței volumului din spațiul fazelor în raport cu transformările definite de evoluția dinamică) are o măsură (egală cu suma măsurilor mulțimilor $X_i^{(n)}$), finită, mulțimile $X_i^{(n)}$ fiind disjuncte și suprafața $\sum$ avînd măsură finită. Acest lucru e posibil dacă și numai dacă măsurile mulțimilor $X_i^{(n)}$ ($\mu(X_i^{(n)}) = \mu(X_i)$) sînt nule. Mulțimea punctelor excepționale se construiește atunci ca $X = U_i X_i$ și $\mu(X) = \sum_i \mu(X_i) = 0$.

În cazul unui sistem metric tranzitiv, timpul de întoarcere corespunzător unei submulțimi $A \subset \sum$ este invers proporțional cu măsura relativă a submulțimii A: $m(A) = \dfrac{\mu(A)}{\mu(\sum)}$ și direct proporțional cu intervalul de timp τ dintre două observări succesive ale sistemului. Intervalul τ se consideră suficient de mare pentru ca în cursul său punctul reprezentativ să părăsească submulțimea A; în caz contrar $T_\tau \to 0$. (Se remarcă aici dependența timpului de întoarcere de intervalul τ: $T_\tau = \dfrac{\tau}{m(A)}$.) Această exprimare a timpului de întoarcere este particulară deoarece tranzitivitatea metrică nu este totdeauna satisfăcută. Estimarea timpului de întoarcere în cadrul unor modele stohastice (Smoluchovski, 1916) indică, cum era de așteptat, o dependență puternică de numărul de grade de libertate ale sistemului. De exemplu, timpul de întoarcere pentru un exces al densității de 1% în cazul unui sistem (macroscopic) cu dimensiunile liniare de ordinul a 10^{-2} m, în condiții normale de presiune și temperatură, este de ordinul $10^{10^{14}}$ s, în timp ce în cazul sistem de dimensiuni liniare de ordinul a 10^{-7} m, în aceleași condiții, timpul de întoarcere este de ordinul 10^{-11} s. Acest exemplu numeric subliniază, totuși, în cadrul unei cvasiperiodicități principale, accentuarea caracterului ireversibil al evoluției odată cu creșterea numărului

de grade de libertate ale sistemului, pe perioade nu prea mari, comparabile cu timpul de relaxare. În cazul sistemelor de dimensiuni microscopice fluctuațiile observabile de la valorile de echilibru se reproduc la intervale scurte de timp; în cazul sistemelor proprii de dimensiuni macroscopice, fluctuațiile, chiar foarte mici, apar după un interval de timp mult mai mare decît timpul de relaxare, astfel că ele pot fi considerate neobservabile, evoluția observată a sistemului fiind efectiv ireversibilă. Altfel spus, probabilitatea realizării unei fluctuații într-un timp de ordinul timpului de relaxare din sistemele macroscopice este practic neglijabilă. Este bine cunoscut faptul că în fața argumentelor lui Loschmidt și Zermelo, Boltzmann a explicat scăderea funcției H ca fiind nu de origine dinamică ci statistică. Cu alte cuvinte, gazul aflat la neechilibru tinde către starea de echilibru termodinamic cu o probabilitate covîrșitoare în raport cu probabilitățile celorlalte stări (nenule însă), iar după atingerea stării de echilibru gazul izolat se va afla aproape totdeauna în această stare (nu numai în această stare).

Ecuația lui Boltzmann, din care s-a dedus inițial teorema H, trebuie considerată deci o ecuație statistică (deductibilă în cadrul unor ipoteze statistice), dar semnifiația reală a acestor ipoteze este, sub multe aspecte, neclară Deducerea ecuației cinetice Boltzmann și valabilitatea ei la orice moment presupune valabilitatea la orice moment de timp a ipotezei haosului molecular (Stosszahlansatz) cu urmarea că evoluția sistemului poate deveni incompatibilă cu ecuația lui Liouville, așa cum vom vedea. Devine clar că probabilitatea, caracterul statistic nu apar numai în definiția ansamblului statistic inițial (așa cum apare în teorema H generalizată, bazată pe definirea densităților grosiere de probabilitate, și în unele teorii ergodice), ci sînt implicate și în procesul de evoluție însuși. Introducerea acestei idei în lucru cere complicarea modelelor. De exemplu, pe una din filierele fizicii statistice evoluția ireversibilă a sistemului e descrisă printr-un proces stohastic Markov în spațiul fazelor. (În lanțul Markov probabilitatea e implicată în fiecare verigă.) O orientare fundamentală în fizica statistică vizează concilierea descrierilor microscpice și macroscopice în cazul sistemelor cu număr mare de grade de libertate pe baza stabilirii legăturii dintre ecuația Liouville și ecuațiile cinetice. Aceste idei vor fi dezvoltate în paragrafele din cap. XII.

Teorema H a lui Boltzmann a jucat un rol important în fundamentarea și dezvoltarea mecanicii statistice. Ea se referă însă la funcția de distribuție uniparticulă. Evident, sistemele statistice nu pot fi descrise adecvat numai prin funcțiile de distribuție uniparticulă. O primă modificare a teoremei, H, care permite determinarea funcției de distribuție multiparticulă la echilibru aparține lui Gibbs. Întîlnim această teoremă sub forma unor teoreme de extremum al funcției H, construită cu densitatea multiparticulă. Din condiția de extremum se poate deduce în particular distribuția canonică multiparticulă a lui Gibbs. În prezent există patru tipuri de teoreme H: două tipuri deduse folosind metode statistice (fără ecuații de evoluție temporală pentru probabilitate) și două tipuri deduse folosind metode dinamice, adică ecuații de evoluție temporală pentru probabilitate, ecuații cinetice. Unul din tipurile statistice îl reprezintă, ca în teorema H a lui Gibbs, teoremele de extremum al funcției

H pe ansamblele staționare, de echilibru. Celălalt tip de teoreme statistice se referă la monotonia variației temporale a funcției H, evoluție condiționată de pierderea de informație introdusă printr-un anumit mecanism. În ceea ce privește teoremele H dinamice un tip are la bază ecuații cinetice particulare, iar celălalt consecințele ecuației lui Liouville sau, altfel spus, o ecuație cinetică mai generală. Semnalăm aici trecerea aproape pe nesimțite la problematica mai complicată a cineticii — capitol care se ocupă cu studiul statistic al stărilor și proceselor de neechilibru ale sistemelor macroscopice statistice. Fenomenologic (independent de structura particulară a sistemelor) aceste probleme sînt studiate în cadrul termodinamicii proceselor și stărilor de neechilibru (ireversibile), în care un rol important îl au curenții macroscopici ai diferitelor mărimi termodinamice (energie, masă, impuls, entropie, sarcină etc.), curenți care se anulează în stările de echilibru termodinamic. Relațiile fundamentale ale termodinamicii proceselor de neechilibru sînt cele stabilite între curenții diferitelor mărimi și anumiți coeficienți cinetici măsurabili macroscopic. În cadrul cineticii se folosesc metodele fizicii statistice, mai exact se generalizează și se dezvoltă metodele fizicii statistice de echilibru, stările de neechilibru fiind descrise cu ajutorul funcțiilor de distribuție, diferite de funcțiile de distribuție la echilibru și, în general, dependente de timp și coordonate. Problemele fundamentale ale cineticii constă în stabilirea ecuațiilor (cinetice) care definesc variația funcțiilor de distribuție în spațiu și timp și a relațiilor dintre funcțiile de distribuție de neechilibru și curenții macroscopici. În absența unor interacții patologice (cu exteriorul sau între particule) funcțiile de distribuție de neechilibru trec, în limita $t \to \infty$, în funcții de distribuție de echilibru. De asemenea, ecuațiile cinetice permit determinarea condițiilor de echilibru, ceea ce reprezintă o informație directă referitoare la forma funcțiilor de distribuție de echilibru. Aceste legături dintre cinetică și fizica statistică de echilibru se pot stabili direct. În plus, cinetica permite un studiu cantitativ al evoluției ireversibile spre starea de echilibru, evaluarea timpului de relaxare, a coeficienților cinetici etc. În ceea ce privește raportul dintre cinetică și termodinamica stărilor și proceselor de neechilibru, el este analog raportului dintre fizica statistică și termodinamica stărilor și proceselor de echilibru: termodinamica este o subteorie a fizicii statistice, ultima justificînd la un nivel mai fundamental metodele formale ale termodinamicii.

La nivel logic fizica statistică a stărilor și proceselor de neechilibru ar trebui să înglobeze fizica statistică a stărilor și proceselor de echilibru așa cum dinamica înglobează statica. Multe din aceste probleme ale reducerii termodinamicii la fizica statistică pe de o parte, și ale reducerii fizicii statistice de echilibru la fizica statistică de neechilibru există mai mult la nivelul intențiilor și mai puțin la nivelul realizărilor.

Așa se explică orientările duale în construcția fizicii statistice și existența atît a unor ipoteze ergodice cît și a unei teorii ergodice, atît a unor ecuații cinetice „deduse" cît și a unor ecuații cinetice postulate etc.

În studiile filozofice de logică a științei se consideră că, în mare, în condiții aproape identice, cînd toți parametrii suplimentari sînt aceiași, o teorie statistică (stohastică) este din punct de vedere logic mai puternică, mai riguroasă decît teoria sau teoriile corespunzătoare nestatistice, „dinamice".

Orice teorie statistică are teorii (cazuri) limită nestatistice care pot fi obținute prin următoarele tehnici neechivalente:

— egalarea tuturor probabilităților (dintr-o teorie statistică) cu 0 sau 1;

— trecerea de la funcțiile de distribuție probabilistică a mărimilor la mediile acestora, de la ecuațiile pentru primele, la ecuațiile pentru acestea (este necesar atunci ca fluctuațiile să fie neglijabile);

— substituirea tuturor variabilelor aleatoare cu variabile nealeatoare, „dinamice". De exemplu, relațiile între probabilități, de tipurile

$$\frac{dp}{dt} = kp \quad \text{sau} \quad p_{t+1} - p_t = k \cdot p_t$$

se substituie cu relațiile

$$\frac{dX}{dt} = kX \quad \text{sau} \quad X_{t+1} - X_t = kX_t$$

unde X sînt variabilele asociate variabilelor aleatoare. Din punctul de vedere al teoriei statistice, aceste cazuri limită au o putere de previziune mai mică și acționează ca prime aproximații ale teoriei statistice.

Din acest punct de vedere, reducerea termodinamicii (o teorie fenomenologică, „dinamică", nestatistică) este absolut logică și rezultatele confirmă acest lucru. Într-o mare măsură această reducere este un fapt (chiar dacă ipotezele statistice care o asigură sînt prea abundente). Aici e folosită a doua tehnică din cele enumerate mai înainte.

Trecerea de la fizica statistică la termodinamică este relativ bine definită și programul de reducere a ultimei la prima este formulat destul de amănunțit în cadrul unei necesități logice. Nu același lucru se poate spune despre trecerea de la dinamica componenților individuali ai sistemelor statistice la fizica statistică.

Nu este încă clar dacă această reducere este omogenă sau neomogenă. Reducerea unei teorii T_2 la T_1 este considerată omogenă dacă toate noțiunile lui T_2 pot fi definite, reprezentate, în cadrul lui T_1.

Dacă reducerea fizicii statistice la dinamica componenților individuali este omogenă atunci ipotezele de natură statistică cum ar fi cea a haosului molecular sau cea a probabilităților a priori egale etc. (care depășesc acum dinamica componenților individuali) au un caracter istoric, suplimentînd lipsa unor tehnici adecvate de stabilire a unor relații dificile, și pe parcurs ele vor dispare fiind de fapt conținute în legile dinamicii componenților individuali. Ontologic deci, existența statistică ar fi reductibilă la cea dinamică.

Dacă reducerea fizicii statistice la dinamica componenților individuali este neomogenă, atunci sistemul de ipoteze statistice este principial de neînlăturat, el putînd fi eventual treptat optimizat și adus la o formă cît mai generală, cu o putere predictivă cît mai mare.

Opiniile sînt împărțite, existînd partizani ai ambelor orientări.

O orientare, majoră prin nivelul de generalitate la care rămîne în teoria cinetică, se referă la dinamica funcțiilor de distribuție reduse sau a corelațiilor — cadru în care poate fi transpusă dinamica clasică sau cinetică. În acest caz se operează cu două componente ale funcțiilor sau corelațiilor : una cinetică și una necinetică. Rezultatele obținute astfel în cazuri importante, în cadrul unei teorii selfconsistente sînt cele mai generale rezultate care vizează evoluția cinetică, ireversibilă a sistemelor (v. cap. XII).

Azi se poate aprecia mai mult contribuția lui Boltzmann la fundamentarea concepției statistice, nu numai din perspectiva fizicii statistice actuale ci și a chimiei, astronomiei și biologiei.

Unul din cele mai importante aspecte istorice ale concepției statistice a lui Boltzmann a fost prima confirmare a realității (negate de Oswald, Mach și alții) a atomilor și moleculelor ca individualități. Pare paradoxal faptul că această realitate a fost confirmată nu pe baza legilor dinamice „pure" ci pe baza unor legi statistice, la fel de implacabile, care s-au manifestat cu necesitate, pentru că aceasta era realitatea. Sistemele statistice de individualități au legile lor statistice și confirmarea acestor legi înseamnă o contribuție la confirmarea individualităților. Devine din ce în ce mai clar că puterea predictivă a concepției statistice a lui Boltzmann și Gibbs depășește cu mult cadrul fizicii convenționale. Printre altele, ea oferă unele din cele mai generale legi ale „sistemelor", fie ele chimice, fie biologice.

XI.2. ECUAȚIA LUI BOLTZMANN

Ecuația introdusă în teoria cinetică a gazelor nedense de către Boltzmann în 1872 și care-i poartă numele a fost prima ecuație cinetică a mecanicii statistice de neechilibru.

Deducerea lui Boltzmann se baza pe introducerea unor ipoteze statistice (care vor deveni clare în cursul expunerii) în cadrul dinamicii ciocnirilor. Ecuația introdusă avea implicații serioase: pe de o parte ea afecta fundamentele teoriei cinetice a gazelor, aflată la începuturile ei, prin asigurarea evoluției ireversibile, termodinamice a entropiei definite cu ajutorul mediei logaritmului natural al densității de probabilitate uniparticulă, și permitea deducerea distribuției Maxwell la echilibru; pe de altă parte ea putea fi aplicată pentru evaluarea statistică a coeficienților cinetici de transport.

Deși aproximativă, ecuația lui Boltzmann are o mare putere de previziune la nivelul aplicațiilor fizicii statistice și în același timp ea poate fi apreciată și la nivelul fundamentelor fizicii statistice.

Faptul că această ecuație cinetică este aproximativă se va vedea la studiul lanțului de ecuații BBGKY, deduse pe cale dinamică, în care ecu-

ația pentru densitatea de probabilitate uniparticulă (din spațiul fazelor) nu poate fi decuplată (cu excepția cazului trivial al sistemelor ideale) de densitatea redusă de probabilitate biparticulă, aceasta la rîndul ei depinzînd de densitatea redusă triparticulă ș.a.m.d. Ecuația lui Boltzmann este o ecuație închisă pentru densitatea de probabilitate uniparticulă, deci este necesară o ipoteză suplimentară de decuplare, de rupere a ecuației BBGKY pentru această densitate de restul lanțului de ecuații. Această ipoteză care rupe lanțul de ecuații, exacte din punct de vedere dinamic, părea a fi de natură pur statistică și a intrat în fizica statistică sub denumirea de ipoteză a haosului molecular (Stosszahlansatz), constituind la rîndul ei o problemă mult disputată a fizicii statistice. Vom explica pe parcurs această ipoteză principală din deducerea ecuației lui Boltzmann precum și celelalte ipoteze necesare acceptării deducerii.

Urmărind în principiu raționamentele lui Boltzmann, deducerea care urmează pare ruptă de formalismul lui Gibbs.

Deducerea poate fi reluată și în cadrul acestui formalism.

De drept ne vom referi la funcția densitate de puncte reprezentative uniparticulă. Aceasta este definită în spațiul μ, construit aici pentru comoditate cu ajutorul coordonatelor și vitezelor particulei. Ea satisface condiția

$$\int f(\vec{r},\ \vec{v},\ t)\ \mathrm{d}\vec{r}\ \mathrm{d}\vec{v} = N \tag{XI.1}$$

unde N este numărul total de particule din sistem.

Densitatea de probabilitate $\varphi(\vec{r},\ \vec{v}, t)$ normată deci la unitate va fi atunci

$$\varphi(\vec{r},\ \vec{v},\ t) = N^{-1} f(\vec{r},\ \vec{v},\ t). \tag{XI.2}$$

Legătura dintre aceste funcții și funcțiile uniparticulă reduse construite prin integrarea pe spațiul fazelor în raport coordonatele celorlalte $N - 1$ particule, se deduce simplu în condițiile de normare

$$\int f_1(\vec{r},\ \vec{p}, t)\ \mathrm{d}\vec{r}\ \mathrm{d}\vec{p} = \int f(\vec{r},\ \vec{v}, t)\ \mathrm{d}\vec{r}\ \mathrm{d}\vec{v} = N \tag{XI.3}$$

deci

$$f_1(\vec{r},\ \vec{v},\ t) = m^{-3} f(\vec{r},\ \vec{v},\ t). \tag{XI.3'}$$

Vom considera particulele punctiforme sau vom considera ca suficientă pentru scopurile urmărite numai dinamica centrului de inerție al particulelor astfel că densitatea de probabilitate (și implicit f) din spațiul μ depind de șase coordonate (care definesc starea mecanică a unei particule cu trei grade de libertate) și timp. Notînd cu $\vec{r}$ vectorul de poziție al particulei într-un sistem de referință dat și cu $\vec{v}$ vectorul viteză vom scrie

$$f = f(\vec{r},\ \vec{v},\ t) = f(\vec{x},\ t) \tag{XI.4}$$

unde $\vec{x} = (\vec{r}, \vec{v})$ este vectorul din spațiul 6-dimensional μ, adică un ansamblu de șase coordonate.

Funcția f descrie distribuția punctelor corespunzătoare stărilor tuturor particulelor gazului, în spațiul μ, la momentul t. Variația în timp a stării fiecărei particule determină mișcarea punctelor pe anumite traiectorii în spațiul μ, formal, mișcarea punctelor reprezentative putînd fi identificată cu curgerea unui fluid.

Ciocnirile (dintre două particule)) considerate aproximativ punctuale și momentane produc un ,,salt'' în starea celor două particule, deoarece produc un salt al coordonatelor vitezelor și aceasta implică un salt al punctelor reprezentative în spațiul μ, astfel că trebuie să acceptăm că la un moment dat în unele puncte ale spațiului μ dispar (sînt anihilate) iar în altele apar (sînt create) puncte reprezentative.

În absența ciocnirilor ,,fluidul'' format de punctele reprezentative din spațiul μ are o densitate a cărei variație în timp și ,,spațiu μ'' e descrisă de ecuația de continuitate

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{x}} \vec{j} = 0 \qquad \text{(XI.5)}$$

unde

$$\partial_{\vec{x}} \vec{j} = \sum_{i=1}^{6} \frac{\partial j_i}{\partial x_i} \qquad \text{(XI.6)}$$

este divergența 6-dimensională a lui $\vec{j}$.

Observăm că curentul 6-dimensional are componentele $(f\vec{v}, f\vec{a}) = f\dot{\vec{x}}$, deoarece viteza punctului reprezentativ din spațiul μ are componentele $(\dot{\vec{r}}, \dot{\vec{v}}) = (\vec{v}, \vec{a})$, astfel că ecuația se scrie sub forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{x}}(f\dot{\vec{x}}) = \frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{r}}(f\vec{v}) + \partial_{\vec{v}}(f\vec{a}) = 0. \qquad \text{(XI.5,)}$$

Vom recunoaște mai tîrziu în membrul stîng al ecuației anterioare, partea, exprimată cu ajutorul densității reduse uniparticulă, din ecuația BBGKY de evoluție a acestei funcții. (Reamintindu-ne presupunerile referitoare la ciocniri, devine clar că coordonatele accelerației $\vec{a}$ ale particulei sînt nenule numai în cazul în care gazul se află într-un cîmp de forțe extern, ele referindu-se numai la efectul acestuia, nu și al interacțiilor dintre particule; presupunînd în acest caz că forțele nu depind de vitezele particulelor, componentele lui $\vec{a}$ pot fi scoase în fața operatorilor de derivare. De asemenea, pot fi scoase în fața operatorilor de derivare în raport cu coordonatele lui $\vec{r}$, componentele vitezei $\vec{v}$.)

În prezența ciocnirilor dintre particule ecuația de continuitate încetează să fie adevărată: efectul ciocnirilor poate fi înlocuit, așa cum am văzut,

cu efectul unor surse care descriu anihilarea și generarea punctelor reprezentative prin ciocnire. În aceste condiții ecuația pentru f capătă forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{x}} (f\vec{x}) = J(\vec{r}, \vec{v}, t) \tag{XI.7}$$

unde J, care poate fi interpretată formal ca puterea totală a sursei de puncte reprezentative în punctul $(\vec{r}, \vec{v})$ al spațiului μ la momentul t, se numește integrală de ciocnire (stoss integral).

Puterea $J(\vec{r}, \vec{v}, t)$ a sursei reprezintă diferența dintre numerele ΔN_a al punctelor care apar și ΔN_d al punctelor care dispar în intervalul de timp Δt, într-un element de volum (din spațiul μ) care conține punctul (r, v), raportată la intervalul de timp și elementul de volum.

Raportarea la unitatea de timp, unitatea de volum și „intervalul" unitate al vitezelor se face în virtutea semnificației membrului stîng al ecuației de bilanț care conține derivata temporală a densității de puncte reprezentative uniparticulă și divergența „totală" a densității curentului de puncte.

Definind cantitățile

$$q_{a,d} \equiv \lim \frac{\Delta N_{a,d}}{\Delta t \cdot \Delta \vec{r} \cdot \Delta \vec{v}}$$

vom face identificarea

$$J(\vec{r}, \vec{v}, t) = q_a - q_d. \tag{XI.8}$$

Vom presupune gazul suficient de rarefiat pentru a putea neglija contribuția la integrala de ciocnire a ciocnirilor simultane ale unui număr mai mare de două molecule.

Rămîne atunci să evaluăm contribuția la $J = q_a - q_d$ numai a ciocnirilor binare. Simbolic ciocnirile binare care își aduc contribuția la q_d vor fi reprezentate prin următoarea transformare a vitezelor

$$[(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + \mathrm{d}\vec{v}_1) ; (\vec{v}_2, \vec{v}_2 + \mathrm{d}\vec{v}_2)] \rightarrow [(\vec{v}_1', \vec{v}_1' + \mathrm{d}\vec{v}_1') ; (\vec{v}_2', \vec{v}_2' + \mathrm{d}\vec{v}_2')] \tag{XI.9}$$

iar cele care își aduc contribuția la q_a, prin transformarea inversă.

Fie $P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$ densitatea de probabilitate a ciocnirilor de tip (XI.9) în unitatea de timp și unitatea de volum din spațiul $\{\vec{r}\}$, dependentă — evident — de vitezele celor două molecule înainte și după ciocnire dar presupusă independentă de localizarea spațială a ciocnirii (de coordonatele „punctului" de ciocnire).

Prin definiția densității de probabilitate a ciocnirilor binare $P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2)$, numărul ciocnirilor de tip (XI.9) din unitatea de volum (din spațiul

$\{\vec{r}\}$) și în unitatea de timp este egal cu produsul dintre densitatea de probabilitate de ciocnire P, numărul particulelor cu viteze în intervalul $(\vec{v}, \vec{v}_1 + \mathrm{d}\vec{v}_1)$, numărul particulelor cu viteze în intervalul $(\vec{v}_2, \vec{v}_2 + \mathrm{d}\vec{v}_2)$ și „lărgimea" intervalelor $(\vec{v}_1', \vec{v}_1' + \mathrm{d}\vec{v}_1')$ și $(\vec{v}_2', \vec{v}_2' + \mathrm{d}\vec{v}_2')$ în care se situează vitezele finale; deci acest număr este

$$P(\vec{v}_1', \vec{v}_1' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) f_1 f_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_1 \, \mathrm{d}\vec{v}_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_1' \, \mathrm{d}\vec{v}_2'$$

unde

$$f_1 \equiv f(\vec{r}, \vec{v}_1, t), \; f_2 \equiv f(\vec{r}, \vec{v}_2, t). \tag{XI.10}$$

Împărțind la intervalele pentru coordonatele vitezei inițiale $(\vec{v}_1)$ a primei particule și integrînd pe toate stările de viteză ale particulei a doua în stare inițială și ale particulelor din stare finală, s-ar obține exact mărimea cu semnificația lui q_d, deci

$$q_d = \int P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) \, f_1 f_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_1' \, \mathrm{d}\vec{v}_2'. \tag{XI.11}$$

Cu aceeași convenție (XI.10) pentru notațiile f_1', f_2', în mod analog se deduce

$$q_a = \int P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') \, f_1' f_2' \, \mathrm{d}\vec{v}_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_1' \, \mathrm{d}\vec{v}_2' \tag{XI.12}$$

și deci integrala de ciocnire capătă exprimarea

$$J = q_a - q_d = \int [P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') f_1' f_2' -$$

$$- P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) f_1 f_2] \, \mathrm{d}\vec{v}_2 \, \mathrm{d}\vec{v}_1' \, \mathrm{d}\vec{v}_2'. \tag{XI.13}$$

În ceea ce privește proprietățile lui P vom presupune că ea este simetrică în raport cu permutarea argumentelor stării inițiale și finale

$$P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2). \tag{XI.14}$$

Aceasta e o exprimare particulară a unui principiu mai general și anume a participiului bilanțului (echilibrului) detaliat. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice acest principiu implică să considerăm gazul format din particule fără spin sau să efectuăm mediile pe spinii stărilor inițială și finală.

Valabilitatea acestui principiu sub forma (XI.14) în cadrul mecanicii clasice implică presupunerea că particulele gazului au o interacție cu simetrie sferică, ele însele fiind deci cu simetrie sferică. În absența forțelor exterioare dependente de timp, relația (XI. 14) poate fi considerată o consecință a simetriei sferice a interacției și a reversibilității dinamice, înțeleasă ca invariantă a densității probabilității de ciocnire în raport cu inversia temporală din mecanica clasică. Forma densității de probabilitate de ciocnire este obiectul teoriei ciocnirilor, bazată pe legile fizicii clasice sau cuantice.

Determinarea acestei densități implică cunoașterea legii specifice de interacție a particulelor în cursul ciocnirii. Dacă presupunem că interacția dintre particule este de tip clasic, atunci probabilitatea de ciocnire devine o mărime dinamică stabilită pe baza legilor mecanicii și, în virtutea invarianței acestora față de inversia temporală, rezultă, cu definirea obișnuită a inversiei temporale, că

$$P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = P(-\vec{v}_1', -\vec{v}_2' | -\vec{v}_1, -\vec{v}_2) \qquad \text{(XI.15)}$$

și, ținînd cont de simetria sferică care implică

$$P(-\vec{v}_1', -\vec{v}_2' | -\vec{v}_1, -\vec{v}_2) = P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2), \qquad \text{(XI.16)}$$

rezultă (XI.14). Însuși Boltzmann a atras atenția asupra faptului că relația (XI.14) încetează să mai fie adevărată în absența simetriei sferice (deși reversibilitatea dinamică, riguros vorbind, se menține). Aceasta pentru că în absența simetriei sferice prin rotirea particulei în jurul centrului de inerție al ei dinamica ciocnirii se schimbă chiar dacă viteza (și poziția) centrului de inerție rămîn neschimbate.

Din definiția mărimii P rezultă automat și simetria ei în raport cu permutarea argumentelor stării inițiale sau finale.

Remarcăm că în cazul limită studiat de Boltzmann, în aproximația ciocnirilor „momentane", principiul echilibrului detaliat rămîne adevărat chiar în prezența unor forțe externe dependente de timp, deoarece aproximația ciocnirilor „momentane" care schimbă vitezele particulelor impune considerarea unor forțe de interacție extrem de mari, forțele externe fiind de obicei neglijabile în raport cu cele de interacție ; efectele lor asupra dinamicii ciocnirilor momentane sînt de asemenea neglijabile. Rămînînd momentan la nivelul acestei justificări revenim la relația (XI.14) pe care o folosim (în (XI.13) și obținem ecuația lui Boltzmann [1])

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{r}}(f\vec{v}) + \partial_{\vec{v}}(f\vec{a}) = \int P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')\,(f_1' f_2' - f_1 f_2)\,\mathrm{d}\vec{v}_2\,\mathrm{d}\vec{v}_1'\,\mathrm{d}\vec{v}_2'. \qquad \text{(XI.17)}$$

[1]) Vom suprima frecvent indicele variabilei din ecuația finală și îl vom păstra în etapele intermediare ale calculelor.

Ecuația (XI.17) considerată ca o ecuație închisă pentru densitatea de puncte reprezentative (sau de probabilitate) uniparticulă $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ este extrem de dificil de rezolvat, fiind o ecuație integro-diferențială neliniară. Rezolvarea ei aproximativă în cazurile extrem de particulare nu duce la soluții la fel de relevante din punct de vedere fizic ca și soluția generală; mai mult, unele procedee de aproximare cum ar fi liniarizarea ecuației ascund, prin aproximația folosită, unele proprietăți esențiale ale soluției adevărate a ecuației.

Se pot obține însă rezultate remarcabile din ecuația (XI.17) fără a o rezolva efectiv, cum se va vedea în paragrafele XI. 5, 6. Înainte de aceasta să considerăm cazul particular al ciocnirilor pur elastice între molecule cu mase identice. Legile conservării impulsului și energiei

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1' + \vec{v}_2' \tag{XI.18}$$

$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2 \tag{XI.18'}$$

arată că P conține factorii singulari de tipul distribuțiilor Dirac

$$\delta(\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1' - \vec{v}_2') \tag{XI.18''}$$

$$\delta(v_1^2 + v_2^2 - v_1'^2 - v_2'^2) \tag{XI.18'''}$$

(care asigură conservarea impulsului și caracterul elastic al ciocnirilor) putînd fi exprimat astfel

$$P(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = \Pi(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') \cdot \delta(\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1' - \vec{v}_2') \cdot \delta(v_1^2 + v_2^2 - v'^2 - v_2'^2) \tag{XI.19}$$

cu Π un factor fără singularități de tipul celor factorizate, avînd aceleași proprietăți de simetrie ca și P (în virtutea proprietăților de simetrie ale distribuțiilor Dirac). Integrala de ciocnire

$$J = \int \Pi(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') \; (f_1' f_2' - f_1 f_2) \; \delta(\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1' - \vec{v}_2') \cdot \delta(v_1^2 + v_2^2 - v_1'^2 - v_2'^2) \tag{XI.20}$$

se simplifică mult datorită distribuțiilor δ care permit efectuarea directă a patru integrări din cele nouă.

Integrarea triplă după v_2 resoarbe distribuția (XI.18'') și implică considerarea peste tot, sub integrală, a substituției lui $\vec{v}_2'$ cu $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1'$.

Fie acum $\vec{q}_{12}$ și $\vec{q}_{12}'$ vitezele relative inițială respectiv finală (ale particulei a doua față de prima)

$$\vec{q}_{12} \equiv \vec{q} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \quad \vec{q}_{12}' \equiv \vec{q}' = \vec{v}_2' - \vec{v}_1' \tag{XI.21}$$

și $\vec{\Delta}$ transferul de „viteză"

$$\vec{\Delta} = \vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \vec{v}_2 - \vec{v}_2' = \vec{e}\,|\vec{\Delta}| = \vec{e}\cdot\Delta \qquad \text{(XI.22)}$$

unde $\vec{e}$ este versorul lui Δ.

Se obține simplu din (XI.18, 18', 21, 22) succesiv

$$\vec{v}_1\cdot\vec{v}_2 = \vec{v}_1'\cdot\vec{v}_2\,; \qquad q = q'$$

$$\Delta^2 = \vec{q}\cdot\vec{\Delta}\,; \qquad \vec{\Delta} = (\vec{q}\cdot\vec{q})\cdot\vec{e} \qquad \text{(XI.23)}$$

$$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \vec{\Delta} = \vec{v}_1 + (\vec{q}\cdot\vec{e})\,\vec{e}\,; \qquad \vec{v}_1' = \vec{v}_2 - \vec{\Delta} = \vec{v}_2 - (\vec{q}\cdot\vec{e})\,\vec{e}$$

$$\vec{q}' = \vec{q} - 2(\vec{q}\cdot\vec{e})\,\vec{e} = \vec{q} - 2\vec{\Delta}.$$

Vectorul $\vec{\Delta}$ (și versorul său $\vec{e}$) sînt orientați de-a lungul bisectoarei unghiului dintre $\vec{q}$ și $-\vec{q}'$. Într-adevăr, se observă că vectorul $\vec{q} - \vec{\Delta}$ e perpendicular pe $\vec{\Delta}$; $(\vec{q}\cdot\vec{\Delta} = \Delta^2)$. Aceasta înseamnă că $\vec{q}$ și $\vec{q}'$ sînt diagonalele în dreptunghiul construit cu vectorii $\vec{\Delta}$ și $\vec{q} - \vec{\Delta}$, de unde rezultă automat proprietatea anunțată. Pentru realizarea mai simplă a construcției geome-

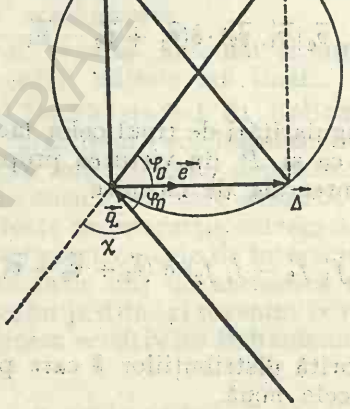


Fig. XI.1.

trice, se figurează inițial vectorii $\vec{q} - \vec{\Delta}$, $\vec{\Delta}$ și $\vec{q}$, $\vec{q}' = \vec{q} - 2\vec{\Delta}$; se pot alege apoi $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$ astfel ca $\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = \vec{q}$, se construiesc vectorii $\vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \vec{\Delta}$ și $\vec{v}_2' = \vec{v}_2 - \vec{\Delta}$ și apoi $\vec{q}' = \vec{v}_2' - \vec{v}_2$ etc. (vezi figura XI.1). Din figură se observă că dacă interacția are simetrie sferică (și deci și moleculele au sime-

trie sferică) densitatea de probabilitate a ciocnirii elastice este invariantă în raport cu schimbarea $\vec{v}_1 \to -\vec{v}_1$, $\vec{v}_2 \to -\vec{v}_2$, $\vec{v}_1' \to -\vec{v}_1'$, $\vec{v}_2' \to -\vec{v}_2'$, deoarece atunci $\vec{q} \to -\vec{q}$, $\vec{q}' \to -\vec{q}'$ și unghiul χ rămîne neschimbat împreună cu modulele vitezelor relative.

Pentru a efectua încă o integrare, se trece de la variabilele $\vec{v}$ la vectorul variabil

$$R\vec{e}(\vec{q}\cdot\vec{e}) = \vec{v}_1' - \vec{v}_1 \tag{XI.24}$$

care dă o contribuție la integrala rămasă numai pe sfera $R = 1$ din spațiul vectorilor $R\vec{e}$ deoarece relația $\vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \vec{e}(\vec{q}\cdot\vec{e})$ s-a dedus folosind legea conservări energiei. De fapt relațiile (XI.23) asigură anularea argumentelor distribuției δ.

Calculînd direct argumentul distribuției se obține

$$2R(\vec{q}\cdot\vec{e})^2(1-R). \tag{XI.25}$$

Trecînd de la coordonatele cartesiene ale lui $\vec{v}_1'$ la coordonatele sferice ale vectorului $R\vec{e}$ integrala rămasă se poate reprezenta sub forma

$$J = \int \Pi(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') \cdot \delta[2R(\vec{q}\cdot\vec{e})^2(1-R)]\ (f_1' f_2' - f_1 f_2) \cdot$$

$$\cdot \frac{\partial(v_{1x}', v_{1y}', v_{1z}')}{\partial(R, \theta, \varphi)} R^2 \mathrm{d}R\, \mathrm{d}\Omega\, \mathrm{d}\vec{v}_2 \equiv \int A(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{e})\ (f_1' f_2' - f_1 f_2)\, \mathrm{d}\vec{v}_2\, \mathrm{d}\Omega_{\vec{e}} \tag{XI.26}$$

unde

$$\mathrm{d}\Omega_{\vec{e}} = \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi \tag{XI.27}$$

este elementul de unghi solid în direcția lui $\vec{e}$, iar

$$A(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{e}) = A(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \theta, \varphi) \tag{XI.28}$$

reprezintă produsul lui Π cu toți factorii care apar prin integrare (inclusiv jacobianul, pentru $R = 1$).

Schimbarea de variabile și cele două distribuții δ implică exprimarea, în ultima formulă, a vectorilor $\vec{v}_1'$ și $\vec{v}_2'$ prin $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ și $\vec{e}$.

O explicitare suplimentară a lui A nu ar fi necesară în măsura în care nu există o exprimare universală al lui Π — această mărime din teoria dinamică a ciocnirii — și în măsura în care rămînem la nivelul unei discuții calitative. Așa cum s-a înțeles din relațiile anterioare, legile de conservare nu detrmină complet stările finale, asimptotice ale particulelor, adică vectorii $\vec{v}_1'$ și $\vec{v}_2'$ în funcție de stările inițiale, asimptotice, adică de vectorii $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$.

Relațiile (XI.18, 18') lasă două mărimi finale nedeterminate din totalul de 6 (coordonate ale vitezelor) în ipoteza că vitezele inițiale sînt cunoscute.

Fie acum această mărime $\vec{\varepsilon}$, versorul vitezei relative finale a particulelor (și nu $\vec{e}$, versorul transferului de viteză). Notînd cu q modul lui $\vec{q}$, conform definirii lui, rezultă exprimarea

$$\vec{v}_2' - \vec{v}_1' \equiv \vec{q}' = q\vec{\varepsilon}. \tag{XI.29}$$

Efectul ciocnirii elastice a particulelor identice este deci schimbarea direcție vectorului viteză relativă. Adunînd și scăzînd din (XI.29) membru cu membru relația de conservare a impulsului, se obțin relațiile

$$\vec{v}_2' = \frac{1}{2}(\vec{v}_2 + \vec{v}_1 + q\vec{\varepsilon})$$

$$\vec{v}_1' = \frac{1}{2}(\vec{v}_2 + \vec{v}_1 - q\vec{\varepsilon}) \tag{XI.30}$$

care sînt de fapt soluțiile ecuațiilor (18) de conservare, în funcție de cele două coordonate independente ale versorului ε. Este însă util să introducem în relația (X.26) secțiunea eficace de ciocnire.

Se poate arăta [1]) că $A\mathrm{d}\Omega_{\vec{e}}$ este produsul dintre modulul vitezei relative q și secțiunea „diferențială" $\mathrm{d}\sigma$ de împrăștiere elastică a particulelor considerate

$$A\mathrm{d}\Omega_{\vec{e}} \to q\,\mathrm{d}\sigma = q\sigma_d\,\mathrm{d}\Omega_{\vec{\varepsilon}} \tag{XI.31}$$

unde $\mathrm{d}\Omega_{\vec{\varepsilon}}$ este unghiul solid pe direcția de împrăștiere, $\vec{\varepsilon}$, adică pe direcția (θ, χ), χ fiind unghiul de împrăștiere în s.c.i. Am spus că pentru a determina complet ciocnirea e necesară cunoașterea naturii interacției.

Vom presupune interacția cu simetrie sferică și descrisă de energia potențială de interacție a celor două particule, $V(r)$, dependentă în acest caz numai de modulul distanței dintre centrele particulelor.

Se știe că în cazul interacției centrale a unei particule cu un centru (fix) unghiul de deviere, adică unghiul dintre vitezele inițială și finală (asimptotice) ale particulei, este dat de formula

$$\chi = |\pi - 2\varphi_0| \tag{XI.32}$$

unde

$$\varphi_0 = \int_{r_m}^{\infty} \frac{Mr^{-2}\,\mathrm{d}r}{\{2m[E - V(r)] - M^2r^{-2}\}^{1/2}}; \tag{XI.33}$$

este distanța pînă la particulă măsurată de la centrul fix, r_m valoarea minimă a lui r (rădăcină a expresiei de sub radical), E, $V(r)$ energia totală respectiv energia potențială de interacție a particulei cu centrul, iar M mo-

[1]) Considerăm interacția particulelor, centrală.

dulul momentului cinetic. E și M sînt constante ale mișcării, interacția fiind potențială centrală. (În cazul interacției centrale traiectoria e simetrică în raport cu v_m și cele două asimptote fac cu r_m același unghi φ_0.)

Unghiul φ_0 poate fi exprimat, în locul lui E și M, cu ajutorul parametrului de șoc v (distanța de la centrul fix pînă la direcția lui $\vec{v}_\infty$) și al vitezei asimptotice a particulei v_∞. (Se presupune că $V(r) \to 0$ cînd $r \to \infty$.) O asemenea exprimare este comodă pentru introducerea secțiunii eficace. Evident,

$$E = \frac{1}{2} m v_\infty^2, \quad M = m b v_\infty \tag{XI.34}$$

și deci

$$\varphi_0 = \int_{r_m}^{\infty} \frac{b r^2 \, dr}{[1 - b^2 \cdot r^{-2} - 2V(r)/m v_\infty^2]^{1/2}} = \int_0^{\eta_0} d\eta \left[1 - \eta^2 - \frac{2V(b/\eta)}{m v_\infty^2} \right]^{-1/2} \tag{XI.35},$$

unde

$$\eta \equiv b/r, \quad \eta_0 \equiv b/r_m. \tag{XI.36}$$

Din (XI.35) se observă că φ_0 e funcție de b și v_∞. Fie acum n intensitatea unui fascicul omogen de particule incidente (numărul particulelor care traversează unitatea de arie a unei secțiuni transversale pe v_∞ în unitatea de timp) și fie dN numărul particulelor împrăștiate în unitatea de timp în elementul de unghi solid $d\Omega = \sin\chi \, d\chi \, d\theta$ definit cu unghiurile polare χ și θ din sistemul de coordonate cu axa Oz paralelă cu $\vec{v}_\infty$, iar planul xOy perpendicular pe $\vec{v}_\infty$ în centrul fix O (vezi figura XI.2).

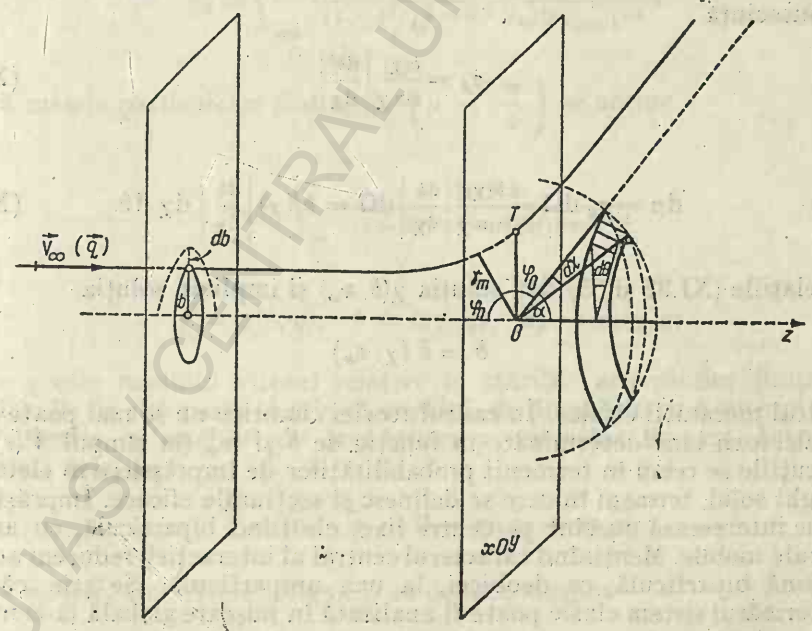


Fig. XI.2

Raportul dN/n definește secțiunea eficace de împrăștiere pe centrul O în elementul de unghi solid $d\Omega$, iar $dN/n\, d\Omega$ definește secțiunea eficace diferențială de împrăștiere σ_d în direcția (χ, θ); deci

$$d\sigma = \sigma_d d\Omega = dN/n. \tag{XI.37}$$

Interacțiile fiind centrale ele sînt simetrice față de orice direcție care trece prin O și deci σ_d nu depinde în acest caz de θ și se poate scrie

$$\sigma_d \cdot 2\pi \cdot \sin \chi \, d\chi = dN'/n \tag{XI.38}$$

unde dN' este numărul particulelor împrăștiate în unghiul solid cuprins între pînzele conice corespunzătoare unghiurilor χ și $\chi + d\chi$. Presupunînd că între χ și b este stabilită o corespondență biunivocă, printr-o funcție monotonă de exemplu, și notînd cu b și $b + db$ valorile parametrului de impact corespunzătoare unghiurilor de împrăștiere χ și $\chi + d\chi$ rezultă direct

$$|\sigma_d \cdot 2\pi \cdot \sin \chi \, d\chi| = |2\pi b \, db| \tag{XI.39}$$

deoarece

$$dN' = n \, |2\pi b \, db|. \tag{XI.40}$$

În consecință

$$\sigma_d = \frac{b(\chi)}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| \tag{XI.41}$$

și

$$d\sigma = \sigma_d \, d\Omega = \frac{b(\chi)}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\Omega = b\,(\chi) \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\chi \, d\theta. \tag{XI.42}$$

Relațiile (XI.32 și 35) dau soluția $\chi(b, v_\infty)$ și implicit soluția

$$b = b\,(\chi, v_\infty)$$

în cadrul mecanicii clasice. În cadrul teoriei cuantice nu se mai poate opera cu traiectorii bine determinate în funcție de b și v_∞ (în cîmpul $V(r)$ dat) și discuțiile se reiau în termenii probabilităților de împrăștiere în elementul de unghi solid, termeni în care se definesc și secțiunile eficace. Împrăștierile care ne interesează nu sînt pe centre fixe, ele fiind biparticulă, cu ambele particule mobile. Menținînd caracterul central al interacției reducem această problemă biparticulă, ca deobicei, la una uniparticulă. Se știe că mișcarea oricărui sistem clasic poate fi analizată în mișcare globală (a centrului lui de inerție) și mișcare internă (față de sistemul centrului de inerție—s.c.i.)

sau relativă. În cazul unui sistem de două particule se deduce simplu că lagrangeanul poate fi adus la forma

$$L = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\vec{R}} + \frac{1}{2} m_1 m_2 (m_1 + m_2)^{-1} \vec{q}_{12}^2 - V(r_{12}) \qquad \text{(XI.43)}$$

unde

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}, \quad \vec{q}_{12} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \qquad \text{(XI.44)}$$

sînt vectorii de poziție relativă a celei de a doua particule față de prima respectiv viteza relativă. Coordonatele lui $\vec{R}$ fiind ciclice (ceea ce implică $\ddot{\vec{R}} = 0$) vom elimina primul termen din L presupunînd soluția $R = R(t)$ cunoscută. Partea care rămîne este identică cu lagrangeanul unei particule cu masa egală cu masa redusă μ plasată într-un cîmp cu energia potențială $V(r)$ egală cu energia potențială de interacție a celor două particule. Viteza acestei particule este viteza relativă a celei de-a doua față de prima. Rezolvînd ecuațiile de mișcare se obține mișcarea relativă $\vec{q}_{12} = \vec{q}_{12}(t)$. Rezolvarea problemei poate fi făcută ca mai înainte. În particular, conform relațiilor (XI.32 și 35) unghiul de împrăștiere pentru viteza relativă este $\chi = |\pi - 2\varphi_0|$, unde

$$\varphi_0 = \int_{r_{12m}}^{\infty} \frac{b r_{12}^{-2} \, dr_{12}}{[1 - b^2 r_{12}^{-2} - 2V(r_{12})/\mu q_{12\infty}]^{1/2}}. \qquad \text{(XI.45)}$$

Dacă masele particulelor sînt egale $\left(\mu = \frac{m}{2}\right)$ se obține

$$\varphi_0 = \int_{r_m}^{\infty} \frac{b r^{-2} \, dr}{[1 - b^2 r^{-2} - 4V(r)/mq^2]^{1/2}} \qquad \text{(XI.46)}$$

deci

$$\chi = \chi(b, q), \quad b = b(\chi, q), \quad \sigma_d = \sigma_d(\chi, q)$$

unde q este modulul vitezei relative în stările asimptotice (inițiale sau finale). Pe de altă parte se știe că unghiul de împrăștiere a vitezei relative este identic cu unghiul de împrăștiere a vitezelor în s.c.i. Într-adevăr, folosind relațiile

$$\vec{q} = \vec{v} - \vec{v}_1, \quad 0 = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 \qquad \text{(XI.48)}$$

unde $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$ sînt vitezele în s.c.i. se deduce simplu

$$\vec{v}_1 = -\mu m_1^{-1} \vec{q}, \qquad \vec{v}_2 = \mu m_2^{-1} \vec{q} \qquad \text{(XI.49)}$$

și analog, pentru stările finale

$$\vec{v}_1' = -\mu m_1^{-1}\vec{q}', \quad \vec{v}_2' = \mu m_2^{-1}\vec{q}' \tag{XI.49'}$$

astfel că

$$\chi = (\widehat{\vec{q}, \vec{q}'}) = (\widehat{\vec{v}_1, \vec{v}_1'}) = (\widehat{\vec{v}_2, \vec{v}_2'}). \tag{XI.50}$$

Aceasta înseamnă că formulele (XI. 41 și 42) definesc secțiunile de împrăștiere în funcție de unghiul de împrăștiere în s.c.i. Trecerea la unghiurile de împrăștiere din alt sistem implică exprimarea lui χ în funcție de acestea. (În cazul $m_1 = m_2$ se poate arăta că

$$\nu = \chi/2$$

unde ν este unghiul de împrăștiere al vitezei primei particule în sistemul laboratorului (în care $\vec{v}_2 = 0$).) Secțiunea diferențială în noile sisteme se determină plecînd de la invarianța mărimii $d\sigma$ sau

$$2\pi\sigma_d(\chi)\sin\chi\,d\chi = 2\pi\sigma_d'(\nu)\sin\nu\,d\nu \tag{XI.51}$$

și deci

$$\sigma_d'(\nu) = \sigma_d(\chi)\frac{\sin\chi}{\sin\nu}\cdot\frac{d\chi}{d\nu} = \sigma_d(\chi)\frac{d(\cos\chi)}{d(\cos\nu)} \tag{XI.52}$$

unde ν notează unghiurile de împrăștiere în noile sisteme.

Se poate arăta că în cazul ciocnirii moleculelor sfere dure de diametru a secțiunea diferențială de ciocnire în s.c.i. este $\sigma_d = a^2/4$. Într-adevăr

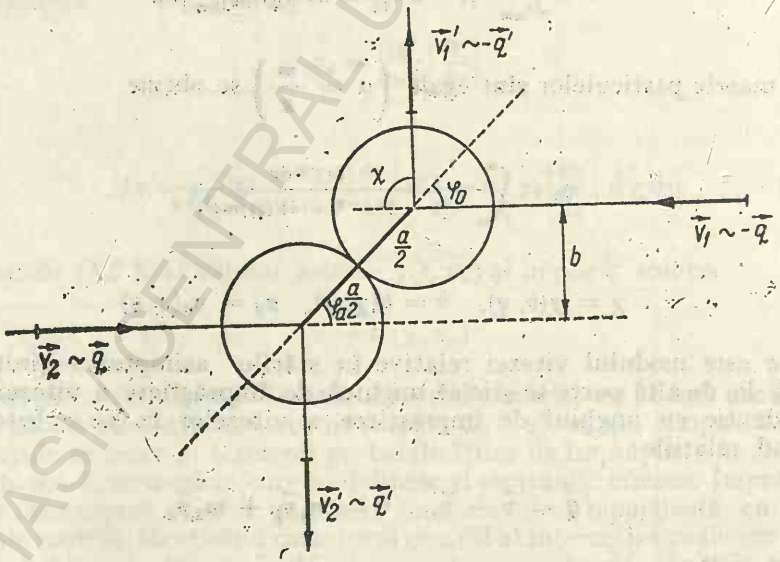


Fig. XI.3

imaginea ciocnirii a două sfere dure de rază $a/2$ în s.c.i. este reprezentată în figura XI.3. (sferele pur și simplu reflectîndu-se față de linia centrelor).

Se observă că

$$b = a \sin \varphi_0 = a \sin \frac{\pi - \chi}{2} = a \cos \chi/2 \qquad \text{(XI.53)}$$

deci, conform relației (XI.41),

$$\sigma_d = a^2/4.$$

(Din relațiile $A\, d\Omega_{\overrightarrow{e}} = A\, d\,\Omega_{\pi-\varphi_0} = \frac{1}{2} A \cos \frac{\chi}{2} d\chi\, d\theta = q\sigma_d\, d\Omega_\chi = qa^2/4 \times$ $\times \sin\chi\, d\chi\, d\theta$ se deduce atunci semnificația lui A : $A = a^2 q \sin\chi/2 =$ $= 4\sigma_d(\vec{q} \cdot \vec{e}) = a^2 q \cos \varphi_0$.

Pentru a găsi secțiunea de ciocnire în sistemul laboratorului vom exprima unghiul de împrăștiere χ din s.c.i. în funcție de unghiul de împrăștiere θ_1 pentru prima particulă sau în funcție de θ_2 unghiul format între impulsul inițial al primei particule și impulsul final al celei de-a doua, ambele unghiuri θ_1 și θ_2 fiind definite în sistemul laboratorului. Se arată simplu că în cazul particulelor cu mase egale $\theta_1 = \chi/2$, $\theta_2 = \frac{\pi - \chi}{2}$ și formulele anterioare se pot scrie în funcție de secțiunea diferențială din sistemul laboratorului și elementul de unghi solid pe direcția de împrăștiere în sistemul laboratorului.

De exemplu, pentru secțiunea de împrăștiere a fasciculului inițial se obține $d\sigma_1 = a^2 |\cos \theta_1| d\Omega_{\theta_1}$, iar pentru cea a particulelor aflate inițial în repaus $d\sigma_2 = a^2 |\cos \theta_2| d\Omega_{\theta_2}$.

Trecem acum la evaluarea integralei de ciocnire J.

Pentru evaluarea lui q_d evaluăm mai întîi numărul particulelor proiectile care ciocnesc în intervalul Δt o țintă considerată fixă cu viteza relativă $\vec{q} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ și cu parametrul de impact în intervalul $(b, b + db)$. El este produsul dintre : 1) numărul de particule din unitatea de volum cu vitezele în intervalul $(\vec{v}_2, \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)$, la momentul t, adică $f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)\, d\vec{v}_2$, unde $\vec{v}_2$ este viteza particulelor proiectil care corespund vitezei relative $\vec{q}$ și vitezei $\vec{v}_1$ date a țintelor ; 2) volumul care conține proiectilele ce ating ținta cu parametrul de impact în intervalul $(b, b, + db)$ în timpul Δt, volum egal cu cel al stratului cilindric de rază b, grosime db și lungime $q \cdot \Delta t$.

Acest număr este deci

$$f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)\, d\vec{v}_2 \cdot 2\pi b \cdot db \cdot \vec{q} \cdot \Delta t \qquad \text{(XI.54')}$$

unde

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_1 + \vec{q}.$$

Numărul total de ciocniri ale particulei țintă în intervalul de timp Δt este

$$\int d\vec{v}_2\, db \cdot f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) \cdot 2\pi q \cdot b \cdot \Delta t. \qquad \text{(XI.54'')}$$

Înmulțind acest număr de ciocniri pentru o țintă, cu numărul de ținte din unitatea de volum care au la momentul t viteze în intervalul $\vec{v}_1$, $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$, adică cu $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$, obținem numărul total de ciocniri din unitatea de volum și în intervalul de timp Δt, ciocniri care duc stările inițiale din intervalul de viteze $(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$ și orice $\vec{v}_2$ (din poziția $\vec{r}$) în orice stare finală $(\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ (din poziția $\vec{r}$).

Împărțind în final acest număr cu elementul de volum din spațiul vitezelor și intervalul de timp Δt, obținem q_d (numărul ciocnirilor de tipul considerat, în unitatea de volum din spațiul $\{\vec{r}\}$, unitatea de volum din spațiul vitezelor și unitatea de timp). Deci

$$q_d = \int d\vec{v}\, db \cdot f_2 \cdot f_1 \cdot 2\pi q \cdot b. \qquad ((XI.54)$$

Analog se arată că

$$q_a\, dv_1 \cdot \Delta t = \int d\vec{v}_2'\, db \cdot f_2' f_1' \cdot 2\pi q \cdot b\, d\vec{v}_1' \cdot \Delta t \qquad (XI.55)$$

și deoarece [1])

$$d\vec{v}_1\, d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2' \qquad (XI.56)$$

se deduce

$$q_a = \int d\vec{v}_2\, db \cdot f_2' f_1' \cdot 2\pi q b. \qquad (XI.55')$$

Substituind $J = q_a - q_d$ în relația (XI.7) și notînd variabila $\vec{v}_1$ din J cu $\vec{v}$ (variabila care apare în membrul stîng) se obține ecuația lui Boltzmann [2])

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}_2\, db \cdot 2\pi q \cdot b (f_1' f_2' - f_1 f_2. \qquad (XI.57)$$

---

[1]) Relația $d\vec{v}_1\, d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'$ este o consecință a caracterului canonic al trecerii de la vitezele inițiale la cele finale. Folosind invarianța volumului din spațiul fazelor al celor două particule izolate de restul sistemului în cursul actului de ciocnire, act conceput ca eveniment aproximativ elementar, adică produs într-un interval temporal relativ foarte mic, și într-un domeniu spațial relativ foarte mic, se obține $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'$, deoarece actul de ciocnire se produce în același mod în subspațiul vitezelor oricare ar fi localizarea ciocnirii în spațiul configurațiilor. Aceeași concluzie se obține calculînd jacobianul ultimelor două transformări cu q și $\vec{e}$ date sau remarcînd că pe baza conservării energiei cinetice totale transformarea $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ e „ortogonală".

[2]) Argumentele $\vec{v}_1'$, $\vec{v}_2'$ ale funcțiilor f_1', f_2' se subînțeleg exprimate prin $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ și ε' de exemplu.

Se mai face substituția

$$2\pi b\, db = \int_{(\theta)0}^{2\pi} \sigma_d\, d\Omega = \int_{(\theta)0}^{2\pi} \sigma_d \cdot \sin\chi\, d\chi\, d\theta \tag{XI.58}$$

și ecuația (XI.57) a lui Boltzmann capătă forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\partial_{\vec{r}} f + a\partial_{\vec{v}} f = \int d\vec{v}\, d\Omega \cdot q \cdot \sigma_d(\chi, q)\,(f_1' f_2' - f f_2) \tag{XI.59}$$

astfel că în cazul considerat, comparînd (XI.59) eu (XI.26) rezultă

$$A(\vec{v}\,\vec{v}_2, \vec{e})\, d\Omega_{\vec{e}} = q\sigma_d(\chi, q)\, d\Omega_\chi$$

$$A = 2\sigma_d(\chi, q) \cdot (\vec{q} \cdot \vec{e}). \tag{XI.60}$$

Forma (XI.59) cu definiția corespunzătoare a secțiunii eficace σ_d este o formulare a ecuației lui Boltzmann care se întîlnește cu mici modificări și în statistica cuantică. Este vorba de ecuația lui Uehling și Uhlenbeck.

Ecuația Boltzmann (XI.7) cu exprimarea termenului de ciocnire ca în (XI.17, 26 sau 59) capătă o formă extrem de simplă în cazul gazelor omogene în spațiul fizic, în absența cîmpurilor exterioare de forță. În cazul sistemelor omogene, funcția de distribuție uniparticulă nu depinde de $\vec{r}$ și atunci

$$\partial_{\vec{r}}(f\vec{v}) = 0; \tag{XI.61}$$

pe de altă parte, absența forțelor exterioare implică anularea ultimului termen din membrul stîng al ecuației (XI.7). Divergența curentului de probabilitate din spațiul μ se anulează și ecuația lui Boltzmann se scrie simplu ca

$$\frac{\partial f}{\partial t} = J. \tag{XI.62}$$

Dacă f nu depinde de $\vec{r}$, atunci ea poate fi exprimată foarte simplu cu ajutorul densității de particule $n = N/V$ și a densității de probabilitate $\varphi(\vec{v}, t)$ pentru viteze, definită prin relația

$$\varphi(\vec{v}, t) = n^{-1} f(\vec{v}, t). \tag{XI.63}$$

Ținînd cont și de relațiile

$$\int f(\vec{v}, t)\, d\vec{r} = V \int f(\vec{v}, t)\, d\vec{v} = N$$

$$\int d(\vec{v}, t)\, d\vec{v} = n \int \varphi(\vec{v}, t)\, d\vec{v} = n$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă că $\varphi(\vec{v}, t)$ satisface condiția de normare

$$\int \varphi(\vec{v}, t) = 1 \qquad \text{(XI.63')}$$

deci $\varphi(\vec{v}, t)$ este densitatea de probabilitate pentru vitezele uniparticulă. Cantitatea

$$\varphi(\vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{v}$$

este probabilitatea ca o particulă să aibă viteza în domeniul $(\vec{v}, \vec{v} + \mathrm{d}\vec{v})$ sau $\left(\vec{v} - \frac{1}{2}\mathrm{d}\vec{v}, \vec{v} + \frac{1}{2}\mathrm{d}\vec{v}\right)$, iar

$$n\varphi(\vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{v} = f(\vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{v}$$

este numărul de particule din unitatea de volum cu vitezele în intervalul dat,

$$n \cdot \varphi(\vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{v}\, \mathrm{d}\vec{r} = f(\vec{v}, t)\, \mathrm{d}\vec{v}\, \mathrm{d}\vec{r} \qquad \text{(XI.63'')}$$

fiind numărul de particule din elementul de volum $\mathrm{d}\vec{r}$ cu vitezele în intervalul dat. Rămînînd la forma (XI.59) a integralei de ciocnire, după simplificarea cu n obținem următoarea ecuație de evoluție a densității de probabilitate $\varphi(\vec{v}, t)$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = n \int \mathrm{d}\vec{v}_2 \int \mathrm{d}\Omega \cdot q \cdot \sigma_d(\varphi_1'\varphi_2' - \varphi\varphi_2). \qquad \text{(XI.64)}$$

Ecuația poate fi scrisă sub o altă formă, utilă pentru trecerea la altă ecuație cinetică aproximativă, studiată în paragraful următor.

Pentru aceasta vom introduce în ecuație numai variabilele vitezelor inițiale $\vec{v}$, $\vec{v}_2$ și transferul de viteză $\vec{\Delta}$ (vezi (XI.22, 23)).

Știm că $q\sigma_d$ era direct legată de partea nesingulară a densității de probabilitate $P(\vec{v}, \vec{v}_2|\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ a ciocnirilor

$$(\vec{v}, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2') \qquad \text{(XI.65)}$$

prima fiind direct proporțională cu factorul A (vezi (XI.60)) obținut după eliminarea prin integrare a distribuțiilor (XI.18'' și 18''') care introduceau legile de conservare (XI.18, 18'). (A era produsul dintre partea nesingulară Π a densității probabilității de ciocnire și factorii introduși prin integrare). Pe baza relațiilor (XI.23) se pot introduce în Π numai variabilele $\vec{v}$, $\vec{v}_2$ și $\vec{\Delta}$

$$\Pi(\vec{v}, \vec{v}_2|\vec{v}_1', \vec{v}_2') = \Pi(\vec{v}, \vec{v}_2|\vec{v}_1' + \Delta, \vec{v}_2' - \Delta). \qquad \text{(XI.66)}$$

Vom introduce apoi funcția $w\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}; \vec{\Delta}\right)$ prin trecerea în II și $q\sigma_d$ la sistemul de variabile ce figurează în funcția w

$$q\sigma_d(q,\chi) \equiv W\left[\frac{1}{2}(\vec{v}+\vec{v}_1'), \frac{1}{2}(\vec{v}_2+\vec{v}_2'); \vec{v}_1'-\vec{v}, \vec{v}_2'-\vec{v}_2\right] \equiv$$

$$\equiv W\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}; \vec{\Delta}, -\vec{\Delta}\right) \equiv W\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}\ \vec{\Delta}\right). \quad \text{(XI.67)}$$

Din relația de simetrie (XI.14) se deduce imediat că w e o funcție pară în ultimele două variabile $\vec{\Delta}$, deoarece permutarea stărilor inițială și finală nu schimbă primele două variabile, dar $\vec{\Delta}$ trece în $-\vec{\Delta}$, deci

$$w\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}; \vec{\Delta}\right) = w\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}; -\vec{\Delta}\right). \quad \text{(XI.68)}$$

Introducînd funcția w în (XI.67) și ținînd cont de relațiile (XI.23) scriem ecuația lui Boltzmann sub forma

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = n\int \mathrm{d}\vec{v}_2\,\mathrm{d}\Omega\cdot w\left(\vec{v}+\frac{1}{2}\vec{\Delta}, \vec{v}_2-\frac{1}{2}\vec{\Delta}; -\vec{\Delta}\right)\cdot[\varphi(\vec{v}+\vec{\Delta}, t)\cdot\varphi(\vec{v}_2-$$

$$-\vec{\Delta}, t) - \varphi(\vec{v}, t)\cdot\varphi(\vec{v}_2, t)]. \quad \text{(XI.69)}$$

Examinînd (XI.64) sau (XI.69) ajungem la concluzia că într-un sistem omogen spațial și în afara cîmpurilor exterioare, în aproximațiile în care a fost dedusă ecuația lui Boltzmann, mecanismul de evoluție temporală al densității de probabilitate $\varphi(\vec{v}, t)$ este descris complet cu ciocnirile binare ale particulelor. De fapt, acest mecanism este dominant în condițiile considerate și cele pe care le vom explica mai jos.

La o analiză mai atentă a deducerii ecuației cinetice a lui Boltzmann devine evident faptul că în afara unor ipoteze specifice, deducerea este improprie. În primul rînd, intervalul de timp Δt (din (XI.54', 55) și din relațiile anterioare) pe parcursul căruia evaluăm numărul de ciocniri pentru a putea determina numărul de ciocniri q_a și q_d, din unitatea de timp, nu poate fi arbitrar. Concepînd ciocnirea ca un eveniment „aproape" elementar avem în vedere că timpul de ciocnire τ_c în care se desfășoară interacția este foarte mic, dar totuși finit, deoarece este proporțional cu raza r_c de acțiune a forțelor intermoleculare. Întrucît mecanismul de variație în timp este bazat pe ciocnirile moleculare, este de așteptat ca timpul de relaxare τ_r, adică timpul în care $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ variază sensibil (în punctul $(\vec{r}, \vec{v})$ fixat), să fie de ordinul timpului mediu dintre ciocnirile consecutive, timp proporțional cu distanța medie dintre molecule de ordinul lui $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \frac{1}{n^{1/3}}$. Pentru

ca o ciocnire să poată fi considerată aproximativ un eveniment elementar, detașat net spațio-temporal de alte ciocniri, este necesar ca

$$r_c \ll \frac{1}{n^{1/3}} \tag{XI.70}$$

sau

$$r_c^3 n \ll 1. \tag{XI.70'}$$

În aceste condiții (care defineau gazul nedens) putem presupune că intervalul de timp Δt din (XI.54'', 55) și din relațiile și raționamentele anterioare poate fi ales astfel ca

$$\tau_c \ll \Delta t \ll \tau_r. \tag{XI.71}$$

Această posibilitate e consistentă cu următoarele presupuneri :

I. Interacțiile net dominante în variația lui f se reduc la o succesiune de ciocniri binare, în cursul cărora se produc variații bruște ale stărilor de mișcare în intervalul de timp de ordinul lui τ_c.

II. $f(r, v, t)$ variază neglijabil în intervalul Δt ales pentru calcularea integralei de ciocnire, astfel că în (XI.7) putem calcula numărul de ciocniri J cu ajutorul valorii funcției f la momentul t, la același la care calculăm derivatele lui f. (Într-adevăr, Δt e mult mai mic decît domeniul temporal τ_r de variație sensibilă a funcției f.) În realitate, pentru evaluarea numărului de puncte din starea asimptotică (liberă, dinaintea ciocnirii) ar trebui să folosim valoarea lui f la un moment anterior momentului de interacție maximă și anume la un moment $t - \tau_c$.

Derivata temporală a lui f ar depinde atunci nu numai de domeniul la care se evaluează integrala și procesul nu ar fi de tip Markov. (Un lanț de evenimente este de tip Markov dacă evenimentele care nu sînt consecutive sînt independente ; probabilitatea de tranziție dintr-o stare în alta nu depinde de istoria procesului, sistemul nu are memorie. În particular, derivatele temporale ale funcțiilor markoviene $F(t)$ depinde numai de valorile lor la momentul t.) Existența unui interval Δt cu proprietatea (XI.71) poate asigura deci caracterul markovian al ecuației lui Boltzmann.

III. Pentru a asigura o comportare spațială asemănătoare cu cea temporală, trebuie să presupunem că neomogenitățile în sistem nu sînt atît de mari încît $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ să varieze sensibil pe un domeniu spațial de ordinul de mărime al distanței parcurse de particulă în intervalul de timp Δt.

Presupunerile I—III nu intră în contradicție cu comportarea mecanică a sistemului, ele referindu-se de fapt la raza de acțiune a forțelor intermoleculare, densitatea de particule și natura neomogenităților inițiale.

IV. Presupunerea fundamentală care a fost făcută pentru deducerea ecuației lui Boltzmann este de natură pur statistică și poate intra în contradicție cu legile de evoluție mecanică. Este vorba de ipoteza haosului molecular momentan (Stosszahlansatz), conform căreia între particule nu există corelații la momentul considerat, funcția de distribuție biparticulă fiind egală cu produsul funcțiilor de distribuție uniparticulă. Această ipoteză a fost făcută atunci cînd s-a evaluat numărul perechilor de molecule cu

stările $[(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1); (\vec{v}_2, \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)]$ nu cu ajutorul densităților de probabilitate biparticulă, ci cu al produsului $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \cdot f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)$.

Coordonatele și vitezele celor două particule din perechea de ciocnire nu sînt corelate unele cu altele. Precizăm că ipoteza haosului molecular la un moment dat nu vine în contradicție cu legile de evoluție mecanică. Ea are rolul de a postula o anumită stare inițială preparată.

Din păcate, cu această stare inițială dată, evoluția mecanică introduce corelații între coordonatele și vitezele particulelor și starea de haos molecular nu poate exista ca legitimă la orice moment ulterior momentului inițial. Riguros vorbind, ecuația lui Boltzmann este adevărată pentru un interval de timp extrem de mic, începînd de la momentul în care e instaurată starea de haos molecular, interval în care corelațiile pot fi considerate neglijabile. Păstrarea ecuației la orice moment implică ipoteza mai tare a haosului molecular la orice moment, echivalentă cu ipoteza conservării haosului molecular, conform căreia corelațiile nu se introduc în cursul evoluției sistemului, ceea ce vine în contradicție cu evoluția mecanică care prin intermediul interacției introduce corelații între particule. În prezența interacțiilor dintre molecule, după depășirea stărilor asimptotice (libere), particulele nu mai evoluează independent și probabilitatea de a găsi două particule mai aproape una din alta diferă de produsul probabilităților de a găsi fiecare particulă separat în zona considerată (de exemplu, în cazul forțelor intermoleculare de respingere această probabilitate biparticulă este mai mică decît produsul probabilităților uniparticulă). La nivel formal acest lucru este ușor de înțeles deoarece soluția ecuației dinamice care descrie evoluția densității de probabilitate biparticulă nu are forma produsului densităților uniparticulă la orice moment dacă aceasta e forma ei la un moment dat.

V. Dacă, în prezența unui cîmp de forțe exterior, ecuația lui Boltzmann este acceptată sub forma (XI.7), atunci implicit am introdus o nouă presupunere și anume cea a absenței corelației dintre efectele forței și cele ale ciocnirilor binare.

Am considerat că efectele unui gradient de densitate și ale forțelor exterioare, pe de o parte și alte ciocnirilor binare pe de altă parte pot fi considerate aditive, necorelate. În realitate, așa cum reiese din ecuațiile BBGKY există o interferență a termenului „de curgere" din membrul stîng cu termenul de ciocnire din membrul drept al relației.

XI.3. ECUAȚIA LUI LANDAU ȘI VLASOV

Dacă între particulele sistemului statistic se manifestă forțe cu rază mare de acțiune, atunci, în general interacția lor nu mai poate fi descrisă cu o bună aproximație ca o succesiune de ciocniri binare izolate de durate relativ foarte mici: interacția particulelor este aproape permanentă și la ea participă mai mult decît două particule. În plus, interacția la distanță poate conduce la integrale divergente. Pentru a simplifica proprietățile sistemelor și a face permise unele aproximații e necesar să situăm sistemele în condiții limită.

Cu scopul de a obține o ecuație cinetică aproximativă pentru plasmă Landau consideră limita gazului cu cuplaj slab. În această limită, el deduce în 1936 o ecuație cinetică aproximativă aplicabilă de fapt nu numai plasmei ci sistemelor cu cuplaj slab. Sistemele cu cuplaj slab sînt limite revelatoare și importante nu numai în fizica statistică a proceselor și stărilor de echilibru (unde se construiesc dezvoltările după cumulanți, viriale etc.) ci și în cea a proceselor și stărilor de neechilibru. Vom defini sistemele cu cuplaj slab cu ajutorul condiției ca energia potențială de interacție să fie aproape peste tot (uniform) mult mai mică decît kT; nu introducem restricții asupra razei de acțiune a forțelor intermoleculare.

Ecuația cinetică la care ne referim se deduce plecînd tot de la ecuația lui Boltzmann. Acest punct de plecare pare paradoxal dacă ținem cont că aceasta era o ecuație aplicabilă mai ales gazelor obișnuite ale căror molecule interacționau prin forțe (Van der Waals) practic nule la distanțe mari, ciocnirile fiind în esență cauzate de partea repulsivă, cu rază foarte mică, a acestora. O asemenea situație justifica împreună cu condiția ca densitatea să fie mică că termenul de ciocnire este evaluat numai cu ajutorul ciocnirilor binare. Plecînd de la ecuația lui Boltzmann pentru descrierea sistemelor cu cuplaj slab trebuie ca aceste aproximații să fie justificate și în noua limită a sistemelor cu cuplaj slab dar cu forțe intermoleculare cu rază foarte mare. Într-adevăr, în acest caz, particulele se influențează una pe alta la distanțe foarte mari. Totuși, la asemenea distanțe interacția e foarte slabă (aproximația cuplajului slab) și dacă plasma este nedensă probabilitatea unor întîlniri multiparticulă la distanțe foarte mici este extrem de mică și într-o primă aproximație procesele cinetice din plasmă sînt descrise de aproximația ecuației lui Boltzmann în limita cuplajului slab. Construim această aproximație plecînd de la forma (XI.69) și de la presupunerea că transferul de viteză $\vec{\Delta}$ cauzat de interacția a două particule este, în medie, mult mai mic decît vitezele particulelor înainte de interacție

$$\Delta \equiv |\vec{\Delta}| \ll |\vec{v}_1|, |\vec{v}_2|. \tag{XI.72}$$

Energiile de interacție și implicit variațiile lor în cursul interacției sînt deci mult mai mici decît energiile cinetice medii ale moleculelor. Ținînd cont de (XI.72) reținem în (XI.69) numai termenii de ordin inferior sau egal cu doi în Δ, după substituțiile

$$w\left(\vec{v}_1 + \frac{1}{2}\vec{\Delta},\ \vec{v}_2 - \frac{1}{2}\vec{\Delta};\ \vec{\Delta}\right) \approx w(\vec{v}_1,\ \vec{v}_2;\vec{\Delta}) + \frac{1}{2}\Delta_\alpha[\partial_{v_{1\alpha}} w(\vec{v}_1, \vec{v}_2;\vec{\Delta}) -$$

$$- \partial_{v_{2\alpha}} w(\vec{v}_1,\ \vec{v}_2;\Delta)] \tag{XI.73}$$

$$\varphi(\vec{v}_1 + \vec{\Delta}, t) \approx \varphi(\vec{v}_1, t) + \Delta_\alpha \partial_{v_{1\alpha}} \varphi(\vec{v}_1,\ t) + \frac{1}{2}\Delta_\alpha \Delta_\beta \partial_{v_{1\alpha}} \partial_{v_{1\beta}} \varphi(\vec{v}_1,\ t)$$

$$\varphi(\vec{v}_2 - \vec{\Delta}, t) \approx \varphi(\vec{v}_2,\ t) - \Delta_\alpha \partial_{v_{2\alpha}} \varphi(\vec{v}_2,\ t) + \frac{1}{2}\Delta_\alpha\ \Delta_\beta\ \partial_{v_{2\alpha}} \partial_{v_{2\beta}} \varphi(\vec{v}_2,\ t).$$

în care ne-am oprit numai la termenii care pot aduce în (XI.69) contribuții nenule pînă la ordinul II inclusiv în $\Delta_\alpha(\alpha, \beta \equiv x, y, z)$. După reducerea termenilor de ordinul 0 și anularea celor de ordinul I (pe baza proprietății de simetrie (XI.68)) se obține

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = n \int d\vec{v}_2 \, d\Omega \cdot \frac{1}{2} \Delta_\alpha \Delta_\beta \left[w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta}) \left(\varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial v_{1\alpha} \partial v_{1\beta}} + \varphi_1 \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial v_{2\alpha} \partial v_{2\beta}} - \right. \right.$$

$$\left. \left. - 2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1\alpha}} \cdot \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2\beta}} \right) + \frac{\partial w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})}{\partial v_{1\alpha}} \left(\varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1\beta}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2\beta}} \right) - \right. \tag{XI.74}$$

$$= \frac{\partial w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})}{\partial v_{2\alpha}} \left(\varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1\alpha}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2\beta}} \right)$$

unde, ca mai înainte

$$\varphi_1 \equiv \varphi(\vec{v}_1, t), \qquad \varphi_2 \equiv \varphi(\vec{v}_2, t).$$

Deoarece în (XI.74) integrarea se face și în raport cu variabilele $\vec{v}_2$, ultimii 6 termeni care conțin $\frac{\partial w}{\partial v_{2\beta}}$ pot fi integrați prin părți, cu anularea densităților de probabilitate în limitele asimptotice. De exemplu

$$- \int d\vec{v}_2 \cdot \frac{1}{2} \Delta_x \Delta_y \frac{\partial w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})}{\partial v_{2y}} \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1x}} = - \frac{1}{2} \int dv_{2x} \, dv_{2z} \cdot \Delta_x \Delta_y \times$$

$$\times \int dv_{2y} \frac{\partial w}{\partial v_{2y}} \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1x}} \varphi_2 = \frac{1}{2} \int dv_{2x} \, dv_{2z} \cdot \Delta_x \Delta_y \int dv_{2y} \, w \frac{\partial}{\partial v_{2y}} \left(\varphi_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1x}} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \int d\vec{v}_2 \cdot \Delta_x \Delta_y \, w \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1x}} \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2y}} \text{ etc.} \tag{XI.76}$$

Reducînd termenii asemenea care apar în urma integrărilor prin părți și în final introducînd divergența în raport cu variabila de integrare $\vec{v}_2$ a funcției care apare (divergență cu contribuția nulă conform teoremei lui Gauss și a proprietăților asimptotice ale lui φ) se obține

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{1}{2} n \int d\vec{v}_2 d\Omega \cdot \Delta_\alpha \Delta_\beta \left[w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta}) \left(\varphi_2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial v_{1\alpha} \partial v_{1\beta}} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1\alpha}} \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2\beta}} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial w}{\partial v_{1\alpha}} \left(\varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial v_{1\beta}} - \varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial v_{2\beta}} \right) \right] = n \int d\vec{v}_2 \frac{\partial}{\partial v_{1\alpha}} D_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial}{\partial v_{1\beta}} - \frac{\partial}{\partial v_{2\beta}} \right) \varphi_1 \varphi_2 =$$

$$= n \int d\vec{v}_2 \left(\frac{\partial}{\partial v_{1\alpha}} - \frac{\partial}{\partial v_{2\alpha}} \right) D_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial}{\partial v_{1\beta}} - \frac{\partial}{\partial v_{2\beta}} \right) \varphi_1 \varphi_2.$$

unde tensorul $D_{\alpha\beta}$ este definit prin

$$D_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2}\int d\Omega \cdot w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})\Delta_\alpha\Delta_\beta \qquad (XI.78)$$

iar $d\Omega$ este elementul de unghi solid din direcția de împrăștiere, deci

$$w(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})d\Omega = q\sigma_d\, d\Omega = q\frac{b(\chi)}{\sin\chi}\left|\frac{db}{d\chi}\right| \sin\chi\, d\chi\, d\theta = qb(\chi)\left|\frac{db}{d\chi}\right| d\chi\, d\theta \sim qb\, db\, d\theta$$

(XI.78)

dacă interacția dintre particule e centrală și descrisă cu ajutorul parametrului de impact $b(\chi, q)$ și al vitezei relative asimptotice q. Operatorii de derivare care apar în (XI.77) acționează asupra întregii expresii care urmează după ei. Dorim să introducem în tensorul $D_{\alpha\beta}$ energia de interacție. Pentru aceasta în expresia

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\int_0^\infty db \int_0^{2\pi} d\theta \cdot bqw(\vec{v}_1, \vec{v}_2; \vec{\Delta})\Delta_\alpha\Delta_\beta \qquad (XI.80)$$

se evaluează componentele transferului de viteză $\vec{\Delta}$ cu ajutorul forțelor potențiale intermoleculare $\vec{F}(t)$

$$\vec{\Delta} = \vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \vec{v}_1(+\infty) - \vec{v}_1(-\infty) = \int d\vec{v}_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot m^{-1}\vec{F}_1(t) \qquad (XI.81)$$

unde $\vec{F}_1(t)$ este forța care acționează la momentul t asupra particulei 1 prin interacție cu cealaltă particulă 2. La momentul t distanța dintre particule este $|\vec{r}_2(t) - \vec{r}_1(t)| \equiv r$, unde $\vec{r}_1(t)$ și $\vec{r}_2(t)$ sînt vectorii de poziție ai primei respectiv a celei de-a doua particule la momentul t. Aceasta înseamnă că

$$\vec{F}_1(t) = -\partial_{\vec{r}_1} V(r) \qquad (XI.82)$$

unde V este energia potențială de interacție a celor două particule. Deci

$$\vec{\Delta} = -m^{-1}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \partial_{\vec{r}_1} V(r). \qquad (XI.81')$$

La rîndul său vectorul poziției relative poate fi exprimat cu ajutorul vitezei relative

$$\vec{r}(t) \equiv \vec{r}_2(t) - \vec{r}_1(t) = \left[r_{0_2} + \int_0^t d\tau \cdot \vec{v}_2(\tau)\right] - \left[\vec{r}_{0_1} + \int_0^t d\tau \cdot \vec{v}_1(\tau)\right] \equiv \vec{r}_0 + \int_0^t d\tau \cdot q_{12}(\tau).$$

(XI.83)

În ipoteza cuplajului slab transferul de viteză $\vec{\Delta}$ este mic și putem substitui în argumentul energiei potențiale vectorul poziției relative obținut în ipoteza că viteza relativă $\vec{q}_{12}(\tau)$ este aproximativ constantă și egală cu cea asimptotică q

$$\vec{r}(t) \approx \vec{r}_0 + \vec{q} \cdot t. \tag{XI.83'}$$

Trecem apoi la transformata Fourier $\tilde{V}(\vec{k})$ a potențialului $V(\vec{r})$ prin relația

$$V(\vec{r}) \equiv \int d\vec{k} \cdot \tilde{V}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{XI.84}$$

și atunci (XI.81') se rescrie aproximativ sub forma

$$\vec{\Delta} \approx -m^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int d\vec{k} \{\tilde{V}(\vec{k}) i\vec{k} \exp [i\vec{k} \cdot (\vec{r}_0 + \vec{q} \cdot t)] \tag{XI.85}$$

Substituind (XI.85) în (XI.80) și grupînd exponenții se deduce

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} m^{-2} \int_0^{\infty} db \int_0^{2\pi} d\theta \cdot bq \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 \int d\vec{k}_1 \int d\vec{k}_2 \cdot ik_{1\alpha} k_{2\alpha} \tilde{V}(\vec{k}_1) \tilde{V}(\vec{k}_2) \times$$

$$\times \exp [i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}(t_1)] \cdot \exp [i\vec{k}_2 \cdot \vec{q}(t_2 - t_1)]. \tag{XI.86}$$

În aproximația cuplajului slab, adică a variațiilor de viteză mici, se poate aproxima distanța OT (vezi figura XI.2) de la o particulă 0 pînă la punctul de intersecție a planului xOy de către traiectoria celeilalte, prin parametrul de impact b. Atunci, într-un sistem de coordonate cilindrice (ρ, θ, z) definite în sistemul construit în figura XI.2 (θ e unghiul din planul xOy și ρ proiecția lui $\vec{r}$ în acest plan) și în limita unor traiectorii „întinse", coordonatele lui $r(t)$ sînt aproximate bine prin (b, θ, qt) și deci

$$\int_0^{\infty} d\vec{b} \cdot b \int_0^{2\pi} d\theta \int dt_1 \cdot q \equiv \int d\vec{r}(t_1). \tag{XI.87}$$

Ținînd cont de această aproximație (XI.86) capătă forma

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} m^{-2} \int d\vec{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \, d\vec{k}_1 \, d\vec{k}_2 \cdot i\vec{k}_{1\alpha} \cdot i\vec{k}_{2\beta} \tilde{V}(\vec{k}_1) \tilde{V}(\vec{k}_2) \times$$

$$\times \exp [i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}] \exp [i\vec{k}_2 \cdot \vec{q}\tau] = 4\pi^3 m^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int d\vec{k}_2 \cdot k_{2\alpha} k_{2\beta} \tilde{V}^2(\vec{k}_2) \times$$

$$\times \exp [i\vec{k}_2 \cdot \vec{q}\tau] = 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{k} \cdot k_\alpha k_\beta \tilde{V}^2(\vec{k}) \cdot \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}). \tag{XI.88}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Substituim (XI.88 și 77) și se obține ecuația gazelor cu cuplaj slab sau ecuația lui Landau

$$\frac{\partial\varphi(\vec{v}_1, t)}{\partial t} = 8\pi^2 m^{-2} n \int d\vec{v}^2 \int d\vec{k} \cdot \tilde{V}^2(\vec{k})\vec{k} \cdot \partial_{12}\delta(\vec{k}\cdot\vec{q})\vec{k} \cdot \partial_{12}\varphi(\vec{v}_1, t)\varphi(\vec{v}_2, t) \quad \text{(XI.89)}$$

unde

$$\partial_{12} \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} - \frac{\partial}{\partial \vec{v}_2}. \quad \text{(XI.90)}$$

În forma (XI.89) a ecuației nu e evidentă o proprietate remarcabilă a evoluției sistemelor cu cuplaj slab și anume faptul că mecanismul variației în timp a lui ∂_{12} (forma operatorului de evoluție din partea dreaptă) este independent de natura sistemelor. Pentru a face evidentă această proprietate calculăm tensorul $D_{\alpha\beta}$ într-un sistem particular de coordonate și transpunem apoi rezultatul într-un sistem arbitrar. Cel mai comod sistem de coordonate pentru evaluarea lui (XI.88) (în care $\vec{q}$ este un vector fixat) este sistemul de coordonate sferice construit în sistemul cartesian xyz din figura XI.4. Unghiul dintre $\vec{k}$ și $\vec{q}$ va fi notat cu Φ, iar unghiul dintre proiecția lui $\vec{k}$ în planul xOy și axa Ox cu θ.

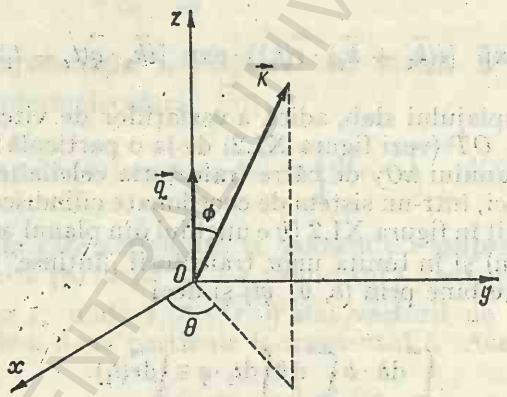


Fig. XI.4.

Ținînd cont de relațiile

$$k_x = k \sin \Phi \cos \theta; \quad k_y = k \sin \Phi \sin \theta;$$

$$k_z = k \cos \Phi \quad \text{(XI.91)}$$

rezultă simplu că

$$D_{\alpha\beta} = 0 \text{ dacă } \alpha = \beta; \; D_{zz} = 0 \quad \text{(XI.92)}$$

$$D_{xx} = D_{yy} = 8\pi^4 m^{-2} \int_0^\infty dk \cdot \tilde{V}^2(k) \cdot k^4 \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\Phi \cdot \sin^3\Phi \cdot \delta(kq\cos\Phi) = B/qm^2$$

unde

$$B \equiv 8\pi^5 \int_0^\infty \mathrm{d}k \cdot k^3 \tilde{V}^2|(k). \tag{XI.93}$$

(Într-adevăr, integrala în raport cu θ dă 2π, iar

$$\int f(\Phi) \cdot \delta[h(\Phi)]\, \mathrm{d}\Phi = \sum_i \frac{f_i(\Phi)}{h'(\Phi)} \tag{XI.94}$$

unde Φ_i sînt rădăcinile simple ale ecuației $h(\Phi) = 0$ situate în domeniul de integrare. În particular,

$$\int_0^\pi \mathrm{d}\Phi \cdot \sin^3\Phi \cdot \delta(kq\cos\Phi) = \frac{\sin^3(\pi/2)}{kq\sin(\pi/2)} = \frac{1}{kq}. \Big)$$

Deoarece în (XI.89) $\vec{q}$ nu mai e fixat ($\vec{v}_1$ e fixat, dar $\vec{v}_2$ variază) trebuie să transpunem rezultatele (XI.92) într-un sistem oarecare. Observăm că în sistemul particular considerat anterior tensorul $D_{\alpha\beta}$ este proporțional cu diferența dintre tensorul unitate tridimensional I care e invariant și un tensor diadic care poate fi construit cu ajutorul versorului $\vec{e}$ al axei Oz ca de obicei

$$T_{\alpha\beta}(\vec{e}_z) = (\vec{e}_z)_\alpha (\vec{e}_z)_\beta. \tag{XI.95}$$

Ținînd cont că $\vec{e}_z = q^{-1} \cdot \vec{q}$ se obține și pentru T forma generală

$$T_{\alpha\beta} = q^{-2} q_\alpha q_\beta. \tag{XI.95'}$$

Mai exact

$$D_{\alpha\beta} = Bq^{-1}m^{-2}[I_{\alpha\beta} - (\vec{e}_z)_\alpha (\vec{e}_z)_\beta] = B \cdot q^{-1}m^2 [\delta_{\alpha\beta} - q^{-2} q_\alpha q_\beta]. \tag{XI.96}$$

Aceasta e forma tensorului $D_{\alpha\beta}$ într-un sistem arbitrar de coordonate. Substituind (XI.96) în (XI.77) ecuația lui Landau capătă forma

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = Bm^{-2} \int \mathrm{d}\vec{v}_2 \cdot \partial_{12_\alpha} q^{-3} (q^2 \delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta) \cdot \partial_{12_\beta} \varphi_1 \varphi_2 \tag{XI.97}$$

în care este evidentă proprietatea enunțată anterior. Natura interacției fixează în (XI.77) numai coeficientul B care hotărăște ordinul de mărime al timpului de evoluție nu și mecanismul de evoluție descris de operatorul aplicat lui $\varphi_1 = \varphi(\vec{v}_1, t)$ în membrul drept. Integrala (XI.93) care definește B poate fi însă divergentă și această dificultate poate fi evitată uneori

limitînd domeniul de integrare în (XI.93). În cazul interacțiilor coulombiene pentru care $V(r) \sim \frac{1}{r}$, $\tilde{V}(k) \sim \frac{1}{k^2}$, integrala (XI.93) este logaritmic divergentă. Riguros vorbind limitarea domeniului de integrare în (XI.93) este într-o oarecare măsură artificială; este natural să se caute rezolvarea dificultății pe calea unor ecuații cinetice mai generale.

Teoria expusă poate fi dezvoltată frumos în cazul modelelor pentru care sînt satisfăcute presupunerile din limita cuplajului slab, în particular presupunerea că potențialul de interacție este uniform mai mic decît kT. Un asemenea model este modelul gaussian pentru care

$$V(r) = V_0 \exp(-\alpha^2 r^2); \quad \tilde{V}(k) = (2\pi^{1/2} \cdot \alpha)^{-3} \cdot V_0 \cdot \exp(-k^2/4\alpha^2)$$

$$B = \pi^2 V_0^2 / 4\alpha^2. \tag{XI.98}$$

În altă ordine de idei, o generalizare a metodei folosite pentru obținerea ecuației lui Landau (pentru sistemele omogene cu cuplaj slab) permite obținerea ecuației cinetice pentru sistemele neomogene cu cuplaj slab.

Sistemul fiind neomogen și particulele mișcîndu-se într-un cîmp mediu propriu (al sistemului) nenul, vom apela la ecuația lui Boltzmann (XI.7). Prelucrarea membrului drept al acestei ecuații folosind metoda dezvoltată anterior conduce la exprimarea acestuia sub o formă asemănătoare cu cea a membrului drept al ecuației (XI.89) cu singura deosebire că $\varphi(\vec{v}, t)$ este substituită cu $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, adică sub forma

$$J = 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{v}_2 \int d\vec{k} \cdot \tilde{V}^2(k) \vec{k} \cdot \partial_{12} \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}) \vec{k} \cdot \partial_{12} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \cdot f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t) \tag{X.99}$$

unde $\vec{r}_1, \vec{v}_1$ și t sînt argumentele funcției f din membrul stîng al ecuației de tip (XI.7). Pentru evaluarea cîmpului mediu vom presupune că dacă sistemul e omogen, cîmpul de forțe mediu este nul. În particular, aceasta este situația dacă sistemul considerat este o plasmă omogenă cu sarcina totală nulă: cîmpul electromagnetic efectiv este nul. În această ipoteză abaterea sistemului de la starea de omogenitate spațială, abatere măsurată prin diferența

$$\delta(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) = f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) - n\varphi(\vec{v}_1, t) \tag{XI.100}$$

(unde n este densitatea medie de particule) induce un cîmp efectiv nenul a cărui medie poate fi definită cu ajutorul energiei potențiale medii $\Phi(\vec{r}_1, t)$ definită prin relația

$$\Phi(\vec{r}_1, t) \equiv \int d\vec{r}_2 \, d\vec{v}_2 \cdot V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \delta(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) \tag{XI.101}$$

care este o relație de „integrare" (mediere) a energiei potențiale de interacție biparticulă cu o pondere egală cu măsura neomogenității. $\Phi(r_1, t)$ poate fi considerată energia potențială a unui cîmp exterior care, conform definiției (XI.101), nu depinde de viteze. Forța care acționează asupra particulei din punctul $\vec{r}_1$ la momentul t este

$$\vec{F}(\vec{r}_1, t) = -\partial_{\vec{r}_1}\Phi(\vec{r}_1, t). \tag{XI.102}$$

Neomogenitatea spațială și existența cîmpului exterior ne obligă să considerăm toți termenii de curgere din (XI.7). Substituind (XI.102, 101, 100 și 99) în ecuația (XI.7) se obține așa-zisa ecuație Landau-Vlasov

$$\frac{\partial f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t)}{\partial t} + \vec{v}_1 \partial_{\vec{r}_1} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) - m^{-1}\left\{\partial_{\vec{r}_1}\int d\vec{r}_1\, d\vec{v}_1 \cdot V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)[f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) - \right.$$

$$\left. - n\varphi(\vec{v}_2, t)]\right\} \partial_{\vec{v}_1} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) = 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{v}_2 \int d\vec{k} \cdot \tilde{V}^2(k) \times$$

$$\times \vec{k} \cdot \partial_{12}\, \delta(\vec{k} \cdot \vec{q})\, \vec{k} \cdot \partial_{12} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}_1, \vec{v}_2, t). \tag{XI.103}$$

În aproximația cuplajului slab termenul de ciocnire (membrul drept al ecuației (XI.103)) poate fi neglijat în raport cu termenul de cîmp efectiv din membrul stîng deoarece primul este de ordinul doi iar ultimul de ordinul întîi în raport cu potențialul V de interacție.

Ecuația obținută din (XI.103) prin anularea termenului de ciocnire și eliminarea din cîmpul efectiv a termenului proporțional cu $n\varphi(\vec{v}_2, t)$ care dă prin integrare o constantă al cărei gradient $\partial_{\vec{r}_1}$ e nul, se numește ecuația lui Vlasov, ecuație remarcabilă prin posibilitățile de aplicație la studiul plasmei pentru care descrie nu numai „ecranarea electrică dinamică" a particulelor mobile încărcate, de către vecinii ei încărcați diferit, ci și mișcările ei colective. Ecuația lui Vlasov (dedusă din (XI.80) prin anularea termenilor indicați mai sus) rămîne așa cum se vede o ecuație neliniară deoarece al doilea gradient $\partial_{\vec{r}_1}$ se aplică nu numai unui cîmp extern ci unui cîmp efectiv, selfconsistent, dependent de dispoziția momentană a plasmei. Termenul de cîmp efectiv poate fi prelucrat relativ simplu în cazul unei plasme cu interacții biparticulă coulombiene. Întîi e adus la forma

$$e^{-1}\Phi(\vec{r}_1, t) = -\int d\vec{r}_2 \cdot |r_1 - r_2|^{-1} \cdot \rho(\vec{r}_2, t) \tag{XI.104}$$

unde

$$\rho(\vec{r}_2, t) \equiv -e\int d\vec{v}_2[f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) - n\varphi(\vec{v}_2, t)] = -e[n(\vec{r}_2, t) - n] \tag{XI.105}$$

cu $n(\vec{r}_2, t)$ și n densitarea de particule în punctul $\vec{r}_2$ la momentul t respectiv densitatea medie de particule, așa cum rezultă din condițiile de normare pentru f și ϱ. e fiind valoarea sarcinii unei particule, rezultă că $-en(\vec{r}, t)$ este densitatea de sarcină a electronilor în punctul r_2 la momentul t în timp ce $+en$ este densitatea de sarcină generată de ionii pozitivi distribuiți uniform, cu necesitate prezenți din condiția de neutralitate electrică globală. Rezultă atunci că $\rho(\vec{r}_2, t)$ este densitatea totală din punctul $\vec{r}_2$ la momentul t. La rîndul ei această observație permite să descoperim că potențialul efectiv $\Phi(\vec{r}_1, t)$ împărțit la sarcina e este potențialul electric creat de distribuția de sarcini descrisă de ρ în punctul r_1 la momentul t.

Ecuațiile lui Boltzmann, Landau și Vlasov introduse anterior au cîteva proprietăți comune și anume ele sînt ecuații închise și neliniare în funcția uniparticulă necunoscută a cărei evoluție temporală spre echilibru o descriu. Ecuațiile cu asemenea proprietăți se numesc cinetice. Toate aceste ecuații vor fi scrise sub forma

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{C} f(x, t) \qquad \text{(XI.106)}$$

unde $\vec{x}$ sînt variabile uniparticulă ($(\vec{r}, \vec{v})$, de exemplu) iar $\hat{C}$ este așa-zisul operator cinetic.

În cazul sistemelor neomogene aflate în cîmp (exterior sau mediu, efectiv, selfconsistent) operatorul $\hat{C}$ este suma a trei operatori: operatorul de curgere în spațiu $\{\vec{r}\}$ de forma $-\vec{v} \cdot \partial_{\vec{r}} \equiv \hat{C}_1$, operatorul de curgere în spațiul $\{\vec{v}\}$ pe care îl vom nota $\hat{C}_2$ (și care are în cazul cîmpurilor de forțe externe sau efective, forma $-m^{-1}\vec{F}(\vec{r}, t) \cdot \partial_{\vec{v}} = -\vec{a} \cdot \partial_{\vec{v}} \equiv \hat{C}_2$, unde $\vec{F}(r) = -\partial_{\vec{r}} U(\vec{r}, t)$ sînt forțele cîmpurilor); operatorul de ciocnire pe care îl vom nota cu $\hat{K}$ (a cărui formă se citește direct din ecuația lui Boltzmann (XI.17, 26, 59) și ecuația Landau-Vlasov (XI.103)).

Alte tipuri de operatori nu au apărut în operațiile anterioare și ținînd cont de operatorii introduși, vom scrie ecuațiile cinetice astfel

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = (-\vec{v}\partial_{\vec{r}} - m^{-1}\vec{F}(\vec{r}) \cdot \partial_{\vec{v}} + \hat{K}) f(\vec{x}, t) =$$

$$= (\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{K}) f(\vec{x}, t) = \hat{C} f(\vec{x}, t). \qquad \text{(XI.107)}$$

Pentru a studia consecințele cele mai importante ale euațiilor cinetice ne vom referi la mărimile fizice (cîmpurile) macroscopice definite local în fiecare punct al spațiului fizic $\{\vec{X}\}$, variabile în timp și care pot fi reprezentate cu ajutorul unor funcții dinamice $y(\vec{x}; \vec{X})$ (dependente de variabilele uniparticulă x din spațiul fazelor) localizate.

Funcțiile dinamice localizate sînt prin definiție de forma

$$y(\vec{x}\,;\vec{X}) \equiv y(\vec{r},\vec{v}\,;\vec{X}) = \delta(\vec{X}-\vec{r})\,\tilde{y}(\vec{r},\vec{v}) = \delta(\vec{X}-\vec{r})\,\tilde{y}(\vec{x}) \quad \text{(XI.108)}$$

iar mărimile $Y(\vec{X},t)$ au exprimarea generală

$$Y(\vec{X},t) = \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v}\cdot y(\vec{r},\vec{v}\,;\vec{X})\,f(\vec{r},\vec{v},t) = \int \mathrm{d}\vec{x}\cdot y(\vec{x}\,;\vec{X})\,f(\vec{x},t) =$$

$$= \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v}\cdot\delta(\vec{X}-\vec{r})\,\tilde{y}(\vec{r},\vec{v})\,f(\vec{r},\vec{v}\,t) = \int \mathrm{d}\vec{x}\cdot\delta(\vec{X}-\vec{r})\,\tilde{y}(\vec{x})\;f(\vec{x},t) \quad \text{(XI.109)}$$

din care se citește că o particulă (considerată punctiformă) a sistemului statistic și aduce contribuția la $Y(\vec{X},t)$ cu $\tilde{y}(x)$ numai dacă la momentul t se află în punctul $\vec{X}$ al spațiului fizic. Prezența lui f în (XI.109) arată că $Y(\vec{X},t)$ sînt de fapt densități punctuale (în spațiul fizic) ale unor mărimi macroscopice.

La definițiile anterioare putem ajunge în mod obișnuit calculînd limita

$$\lim\frac{1}{\Delta V}\left[\int \mathrm{d}\vec{v}\int_{\Delta V}\mathrm{d}\vec{r}\cdot\tilde{y}(\vec{r},\vec{v})\,f(\vec{r},\vec{v},t)\right] \equiv Y(\vec{X},t) \qquad \text{(XI.109')}$$

a cărei semnificație este evidență: ea este media locală în punctul $\vec{X}$ și la momentul t a mărimii dinamice $\tilde{y}(\vec{r},\vec{v})$. Dacă limita $\Delta V \to 0\,(\vec{X}\in\Delta V)$ are sens, atunci putem reprezenta mărimea implicată ca localizată. Într-adevăr, limita anterioară se mai scrie ca

$$Y(\vec{X},t) \equiv \int \mathrm{d}\vec{v}\left[\lim_{\substack{\Delta V\to 0\\ \vec{X}\in\Delta V}}\frac{1}{\Delta V}\int \mathrm{d}\vec{r}\cdot\tilde{y}(\vec{r},\vec{v})\,f(\vec{r},\vec{v},t) = \int \mathrm{d}\vec{v}\cdot\tilde{y}(\vec{X},\vec{v})\;f(\vec{X},\vec{v},t) = \right. \qquad \text{(XI.109'')}$$

$$= \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v}\cdot\delta(\vec{r}-\vec{X})\,\tilde{y}(\vec{r},\vec{v})\,f(\vec{r},\vec{v},t) = \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v}\cdot y(\vec{r},\vec{v}\,;\vec{X})\,f(\vec{r},\vec{v},t)$$

unde

$$y(\vec{r},\vec{v}\,;\vec{X}) \equiv \delta(\vec{r}-\vec{X})\,\tilde{y}(\vec{r},\vec{v}) \qquad \text{(XI.109''')}$$

Densitatea de masă $\rho_m(\vec{X},t)$, viteza locală $\vec{u}(\vec{X},t)$, densitatea de sarcină electrică $\rho_e(\vec{X},t)$, densitatea de energie $\tilde{U}(\vec{X},t)$ sînt exemple de cîmpuri (mărimi) $Y(\vec{X},t)$.

Utilitatea ecuațiilor (XI.106) este evidentă dacă derivăm relația (109) în raport cu timpul; apare atunci sub integrală $\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t}$ care poate fi substituită cu $\hat{C}f(x\,t)$, unde $\hat{C}$, este un operator cunoscut

$$\frac{\partial Y(\vec{X}, t)}{\partial t} = \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x})\, \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x}) \hat{C} f(\vec{x}, t) =$$

$$= \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x})\, (\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{K}) f(\vec{x}, t). \qquad \text{(XI.110)}$$

Membrul stîng al relației (XI.110) nu apare evident ca un cîmp macroscopic în spațiul fizic, de tipul $Z(\vec{X}, t)$, ori scopul nostru este de a obține ecuațiile (de tipul ecuațiilor hidrodinamicii) implicate de ecuațiile cinetice.

Formal, în membrul stîng putem transfera operatorul $\hat{C}^+$, adjunct lui $\hat{C}$, asupra lui $\delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x})$.

Concret, construcția operatorului $\hat{C}^+$ implică integrări repetate prin părți și termenii de suprafață care apar pot fi eliminați prin anularea funcțiilor f, pe suprafețele de la infinit din spațiul vitezelor ($f(\vec{r}, \vec{v}, t) \to 0$ cînd $|\vec{v}| \to \infty$). Ecuația (XI. 110) se poate rescrie ca

$$\frac{\partial Y(\vec{X}, t)}{\partial r} = \int d\vec{x} \cdot f(\vec{x}, t)\ \hat{C}^+ \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x}) = Z(\vec{X}, t) \qquad \text{(XI.111)}$$

unde

$$Z(\vec{X}, t) \equiv \int d\vec{x} \cdot z(\vec{x}\,; \vec{X})\, f(\vec{x}, t) \qquad \text{(XI.112)}$$

cu

$$z(\vec{x}\,; \vec{X}) = \hat{C}^+ \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \tilde{y}(\vec{x}). \qquad \text{(XI.113)}$$

Ecuația (XI.112) este o ecuație de evoluție a mărimilor (cîmpurilor) macroscopice implicată de ecuațiile cinetice (XI. 106).

Ecuațiile (XI.112) formează un lanț, analog lanțului de ecuații dinamice BBGKY deoarece derivata temporală a lui $Z(\vec{X}, t)$ se exprimă cu ajutorul altui cîmp $W(\vec{X}, t)$ ș.a.m.d.

Închiderea lanțului de ecuații se face ca și în hidrodinamica necinetică prin introducerea unor presupuneri și aproximații, numai că de data aceasta originea acestora nu mai este pur fenomenologică.

Vom arăta că, ținînd cont de structura operatorului cinetic $\hat{C}$, ecuația (XI.112) poate fi adusă la forma unei ecuații hidrodinamice de bilanț

local și anume la forma

$$\frac{\partial Y(\vec{X}, t)}{\partial t} = - \partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_Y(\vec{X}, T) + \sum_Y(\vec{X}, t) \qquad \text{(XI.114)}$$

unde $\vec{\Phi}_Y(\vec{X}, t)$ este densitatea de curent a mărimii $Y(\vec{X}, t)$, iar $\sum_Y(\vec{X}, t)$ este intensitatea sursei pentru mărimea $Y(\vec{X}, t)$.

Ținînd cont de definiția lui $Y(\vec{X}, t)$ cu ajutorul unei funcții dinamice localizate $y(\vec{x}; \vec{X})$, este clar că densitatea de curent al lui Y poate fi construită direct ca

$$\Phi_Y(\vec{X}, t) = \int d\vec{x} \cdot y(\vec{x}; \vec{X}) \vec{v} f(\vec{x}, t) = \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \vec{v} \tilde{y}(\vec{x}) f(\vec{x}, t). \qquad \text{(XI.115)}$$

Identificăm acest termen și $\sum_Y$ dacă construim operatorul adjunct $\hat{C}^+$. Pentru aceasta, considerăm întîi termenul de curgere în spațiul $\{\vec{r}\}$ din (XI.110)

$$\int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \tilde{y}(\vec{x}) \hat{C}_1 f(\vec{x}, t) = - \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v}) \vec{v} \cdot \partial_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) =$$

$$= \int d\vec{r} d\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}, t) \vec{v} \cdot [\tilde{y}(\vec{r}, \vec{v}) \cdot \partial_{\vec{r}} (\vec{X} - \vec{r}) + \delta(\vec{X} - \vec{r}) \partial_{\vec{r}} \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v}) =$$

$$= - \partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_Y(\vec{X}, t) + \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \vec{v} \cdot [\partial_{\vec{r}} \tilde{y}(\vec{x})] f(\vec{x}, t) \equiv - \partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_Y(\vec{X}, t) + \sum_Y^{(1)}$$

(XI.116)

deoarece

$$\partial_{\vec{r}} \delta(\vec{X} - \vec{r}) = - \partial_{\vec{X}} \delta(\vec{X} - \vec{r}). \qquad \text{(XI.117)}$$

Considerăm acum termenul de curgere în spațiul $\{\vec{v}\}$

$$\int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \tilde{y}(\vec{x}) \hat{C}_2 f(\vec{x}, t) = - m^{-1} \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \tilde{y}(\vec{x}) \vec{F}(\vec{r}, t) \times$$

$$\times \partial_{\vec{v}} f(\vec{x}, t) = m^{-1} \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) [\partial_{\vec{v}} \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v})] \cdot \vec{F}(\vec{r}, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t) =$$

$$= m^{-1} \vec{F}(\vec{X}, t) \cdot \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) [\partial_{\vec{v}} \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v})] f(\vec{x}, t) =$$

$$= - m^{-1} \partial_{\vec{X}} U(\vec{X}, t) \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) [\partial_{\vec{v}} \tilde{y}(\vec{x})] f(\vec{x}, t) \equiv \sum_Y^{(2)} \qquad \text{(XI.118)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$U(\vec{X}, t)$ poate fi, în particular, potențialul Φ, (XI.101), al cîmpului efectiv din ecuația lui Landau-Vlasov. În acest caz

$$\hat{C}_2 f(\vec{x}, t) = m^{-1} \left\{ \partial_{\vec{r}} \int d\vec{r}_2 d\vec{v}_2 V(\vec{r} - \vec{r}_2) f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) \right\} \cdot \partial_{\vec{v}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{(XI.119)}$$

În ceea ce privește termenul de ciocnire el va fi scris simbolic cu ajutorul operatorului de ciocnire $\hat{K}$

$$\int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \tilde{\gamma}(\vec{x}) \hat{K} f(\vec{x}, t) \equiv \sum_Y^{(3)}; \quad \text{(XI.120)}$$

dar $\hat{K}f(\vec{x}; t)$ are structuri diferite în ecuația lui Boltzmann (în care apare sub forma integralei de ciocnire (XI.17, 26 sau 59)) și în ecuația lui Landau (XI.89 sau 97).

Substituind în (XI.110) contribuțiile (XI.116, 118 și 120) obținem ecuația (XI.114) cu Φ_Y definit în (XI.115) (și 116) și cu

$$\sum_Y \equiv \sum_Y^{(1)} + \sum_Y^{(2)} + \sum_Y^{(3)} \quad \text{(XI.121)}$$

unde $\sum_Y^{(1,2,3)}$ sînt definiți în (XI.116, 118 respectiv 120).

Observăm că dacă intensitatea $\sum_Y(\vec{X}, t)$ a sursei pentru mărimea Y se anulează, (XI.114) devine o ecuație de conservare locală a mărimii Y.

Forma integrală a acestei legi de conservare se obține ca de obicei prin integrarea ambilor membrii ai ecuației

$$\frac{\partial Y(\vec{X}, t)}{\partial t} = - \partial_{\vec{X}} \Phi_Y(\vec{X}, t) \quad \text{(XI.122)}$$

pe un domeniu arbitrar al spațiului fizic. Se obține succesiv

$$\frac{d}{dt} \int_V d\vec{X} \cdot Y(\vec{X}, t) = - \int_V d\vec{X} \cdot \partial_{\vec{X}} \Phi_Y(\vec{X}, t) = - \int_{\sigma_V} d\vec{\sigma} \cdot \Phi_Y(\vec{X}, t) \quad \text{(XI.123)}$$

sau în cuvinte : variația în unitatea de timp a mărimii Y conținută în volumul V este egală cu fluxul densității curentului mărimii Y prin suprafața σ_V care mărginește volumul V ; mărimea Y_V nu ar varia dacă nu ar exista un transport al ei prin suprafața σ_V.

XI.4. LEGEA CREȘTERII ENTROPIEI. ECHILIBRUL CINETIC

Evident, primul lucru pe care îl vizăm după obținerea ecuației cinetice, fie chiar particulare, este găsirea în cadrul fizicii statistice a unei funcții care să aibă la neechilibru o evoluție (indusă de ecuațiile cinetice) identică

cu evoluția entropiei și care la echilibru (conceput tot pe baza ecuației cinetice) să treacă în expresia cunoscută a entropiei statistice (informaționale) de echilibru.

Această ultimă condiție de „corespondență" cu mecanica statistică a stărilor de echilibru are în vedere faptul că acolo a fost deja identificată mărimea care are proprietățile entropiei termodinamice de echilibru. Această mărime constituie un punct natural de plecare pentru găsirea unei definiții mai generale, extinse la stările de neechilibru.

În distribuția canonică, după identificarea funcției lui Helmoltz

$$F = -kT \ln Z \tag{XI.124}$$

unde Z este suma de stare canonică

$$Z = \int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot \exp\left[-\beta H(q, p)\right] \tag{XI.125}$$

se poate identifica entropia S pe baza relației termodinamice

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k \ln Z + kT \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} = -k\beta F - k\beta \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} =$$

$$= kZ^{-1} \int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \cdot \left[-\beta F + \beta H(q, p)\right] \exp\left[-\beta H(q, p)\right] =$$

$$= -k \int \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \left[\ln \rho(q, p)\right] \left(\rho(q, p)\right). \tag{XI.126}$$

Există motive, intuite chiar în mecanica statistică clasică, pentru care expresia de mai sus a entropiei trebuie modificată. Dacă cele N particule ale sistemului sînt identice, atunci expresiile anterioare conduc la paradoxul lui Gibbs. În plus, Z este, conform definiției (XI.125), o mărime cu dimensiunea lui

$$\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \equiv \prod_{i=1}^{N} \prod_{a=1}^{s} \mathrm{d}q_{ia}\,\mathrm{d}p_{ia} \tag{XI.127}$$

unde s este numărul gradelor de libertate pentru o particulă a sistemului.

Dimensiunea elementului (XI.127) este dimensiunea acțiunii la puterea N_s, deci

$$[Z] = [\text{acțiune}]^{Ns} \tag{XI.128}$$

iar densitatea de probabilitate

$$\rho(q, p) \equiv Z^{-1} \exp\left[-\beta H(q, p)\right] \tag{XI.129}$$

are dimensiunea

$$[\rho(q, p)] = [\text{acțiune}]^{-Ns}. \tag{XI.130}$$

Formal, pentru a restabili dimensiunea zero în Z și $\rho(q, p)$ în mecanica statistică clasică putem introduce o anumită constantă cu dimensiunea acțiunii, dar semnificația ei nu poate fi găsită într-o teorie clasică.

Pentru a depăși caracterul artificial al acestor manevre trebuie să trecem la limita clasică plecînd de la fizica statistică cuantică.

În reprezentarea energiei matricea operatorului statistic al ansamblului canonic este considerat de forma

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} Z^{-1} \exp(-\beta E_m) \tag{XI.131}$$

ea fiind o soluție staționară a ecuației Liouville — von Neumann.

Forma (XI.131) poate fi direct generalizată pentru a fi adevărată în orice reprezentare; operatorul statistic este atunci de forma

$$\hat{\rho} = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}) \tag{XI.132}$$

cu

$$Z \equiv \mathrm{Tr} \exp(-\beta H). \tag{XI.133}$$

Rămîne atunci să trecem de la (XI.132 și 133) la limita clasică. În cazul acestei treceri, trebuie totdeauna să ținem cont de limitările impuse de relațiile de nedeterminare și mai precis de celularea spațiului continuu al fazelor din mecanica statistică clasică în volume $\delta q \cdot \delta p$ acceptate măcar la limita acestor relații

$$\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \sim h^{sN}. \tag{XI.134}$$

Din punctul de vedere al teoriei cuantice nu are sens să asociem unei stări un punct în spațiul fazelor ci cel puțin celula de nedeterminare a ei.

Atunci expresia clasică (XI.125) a lui Z trebuie substituită cu expresia corespunzătoare sumării pe stările aflate în corespondență biunivocă cu celulele, adică cu

$$h^{-sN} \int \mathrm{d}q\mathrm{d}p \cdot \exp[-\beta H(q, p)]. \tag{XII.125'}$$

Dacă particulele sînt identice, trebuie luată în considerare o altă proprietate cuantică și anume indiscernabilitatea lor.

Permutînd particulele sistemului se obțin $N!$ configurații ale acestuia, echivalente între ele și asociate unei singure stări a sa. Permutările conduc însă la celule (puncte) diferite în spațiul fazelor, toate considerate în domeniul de integrare care apare în definiția lui Z. Din punctul de vedere al teoriei cuantice acest fapt face ca (XI.125') să fie de $N!$ ori mai mare decît sumarea

(XI.133). În consecință, trebuie să acceptăm ca sumă de stare expresia adimensională

$$\tilde{Z} = h^{sN}(N!)^{-1}\int dq\, dp \cdot \exp\,[-\beta H(q, p)] = h^{-sN}(N!)^{-1} Z. \quad \text{(XI.125'')}$$

Acum trebuie să admitem aceeași concepție de sumare în definirea condiției de normare a densității de probabilitate

$$\tilde{\rho} = C \exp\,[-\beta H(q, p)]; \quad \text{(XI.129')}$$

se obține

$$Ch^{-sN}(N!)^{-1}\int dq\, dp \cdot \exp\,[-\beta H(q, p)] = 1$$

$$C = \tilde{Z}^{-1}$$

$$\tilde{\rho} = h^{sN}(N!)\, Z^{-1} \exp\,[-\beta H(q, p)] = h^{sN} N!\, \rho \quad \text{(XI.132')}$$

și ținînd cont de (XI.130) se deduce că $\tilde{\rho}$ este adimensională.

Exprimarea (XI.126) a entropiei este de asemenea înlocuită cu exprimarea ei în aceeași concepție

$$S = -kh^{-sN}(N!)^{-1}\int dq\, dp\, [\ln \tilde{\rho}]\, \tilde{\rho} = -k\int dq\, dp\, [\ln (h^{sN} N!\, \rho(q, p)] \times$$

$$\times \rho(q, p) = -k\int dq\, dp \cdot [\ln \rho(q, p)]\, \rho(q, p) - k \ln (h^{sN} N!). \quad \text{(XI.135)}$$

Ajunși aici putem face cîteva precizări în legătură cu natura uneia din cele mai importante mărimi ale termodinamicii și fizicii statistice, proprii acestora, și anume entropia.

Chiar dacă ne referim numai la exprimarea clasică, devine evident că entropia nu este media unei mărimi dinamice microscopice (dependentă de coordonatele (q, p) din spațiul fazelor) deoarece în definiția ei intră cantitatea macroscopică F — energia liberă — dependentă de starea termodinamică a sistemului și pentru care nu e definită o nouă funcție dinamică microscopică.

Putem spune deci că entropia nu poate fi redusă la o mărime mecanică, dinamică.

Pe de altă parte, există proprietăți cuantice „ireductibile" la cele clasice care nu se manifestă în energia internă a sistemului ci numai în entropie. Într-adevăr, expresia (XI.135) a entropiei S diferă de expresia ei clasică (XI.126) prin prezența termenului suplimentar $-k \ln (h^{sN} N!)$. Introducerea acestui termen a fost justificată de noi pe baza relațiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg care impuneau celularea spațiului fazelor în celule de dimensiuni

$$\prod_{i=1}^{N}\prod_{a=1}^{s} \delta q_{ia}\delta p_{ia} \sim h^{sN} \quad \text{(XI.134')}$$

și pe baza necesității construirii teoriei cuantice astfel încît să se asigure indiscernabilitatea particulelor din cadrul unui sistem de particule identice. O demonstrație riguroasă a necesității termenului al doilea din (XI.135) a fost dată de Kirkwood care a arătat că termenul (XI.125'') este dominant, în cadrul dezvoltării sumei de stare cuantice în serie de puteri ale lui h, în limita $h \to 0$. Acest lucru poate fi considerat o justificare deplină a celulării spațiului fazelor în domenii de tipul (XI.134 și 134') corespunzătoare unei stări cuantice.

Aceste modificări ale entropiei, din considerente ale teoriei cuantice, nu afectează mărimile termodinamice relative sau mai bine zis variațiile entropiei în termenii cărora se construiesc. Asemenea cantități pot fi evaluate pe cale pur clasică. Ultima observație sugerează și natura în esență cuantică a principiului al treilea al termodinamicii în care entropia este considerată cu valorile sale absolute, nu relative.

Definiția (XI.135) a entropiei a fost dată de Gibbs și observăm că aceasta e construită cu ajutorul densității de probabilitate totale, multiparticulă (din spațiul fazelor al întregului sistem de N particule).

Definiția decurge, în mod natural, am putea spune, în cadrul formalismului lui Gibbs bazat pe noțiunea de ansamblu statistic.

Bazat pe o formidabilă intuiție, Boltzmann introduce în 1872, în afara formalismului lui Gibbs, o definiție a entropiei bazată pe densitatea de probabilitate uniparticulă.

Boltzmann a introdus funcția

$$H_B = \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}) \ln f(\vec{r}, \vec{v}) = \int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{p} \cdot f_1(\vec{r}, \vec{p}) \ln f_1(\vec{r}, \vec{p}) \qquad \text{(XI.136)}$$

cunoscută ca funcția H a lui Boltzmann și a definit entropia S prin relația

$$S = -kH_B = -k\int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}) \ln f(\vec{r}, \vec{v}) = -k\int \mathrm{d}\vec{r}\,\mathrm{d}\vec{p} \cdot f_1(\vec{r}, \vec{p}) \ln f_1(\vec{r}, \vec{p}) \qquad \text{(XI.137)}$$

unde $f(\vec{r}, \vec{v})$ și $f_1(\vec{r}, \vec{p})$ sînt densități ale punctelor reprezentative în spațiile $\{\vec{r}, \vec{v}\}$ respectiv $\{\vec{r}, \vec{p}\}$.

Integrînd f și f_1 pe spațiul μ obținem N, astfel că densitățile de probabilitate uniparticulă sînt

$$\varphi(\vec{r}, \vec{v}) = N^{-1} f(\vec{r}, \vec{v})$$

$$\varphi_1(\vec{r}, \vec{p}) = N^{-1} f_1(\vec{r}, \vec{p}). \qquad \text{(XI.138)}$$

Vom arăta că definiția (XI.135) a lui Gibbs este mai generală decît definiția (XI.137) a lui Boltzmann, cele două definiții ale entropiei la echilibru fiind identice numai în cazul sistemelor ideale, separabile.

De asemenea, pe baza definiției (XI.135) vom corecta definiția (XI.137) introducînd modificările impuse de celularea spațiului μ și indiscernabilitatea particulelor identice în cadrul sistemului.

Dacă sistemul este ideal atunci hamiltonianul are structura

$$H^0 = \sum_i H_i(q_i, p_i) \tag{XI.139}$$

unde q_i și p_i notează ansamblul variabilelor canonice pentru particula i, presupusă ca avînd s grade de libertate.

Pentru ansamblul canonic

$$\rho(q, p) = Z^{-1} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} H_i(q_i, p_i) \right] = \prod_{i=1}^{N} \varphi_1(q_i, p_i) = N^{-N} \prod_{i=1}^{N} f_1(q_i, p_i) \tag{XI.140}$$

și folosind formula asimptotică (pentru N foarte mare) $\ln N! \approx \ln \frac{N}{e}$; $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$,

a doua integrală din (XI.135) se rescrie ca

$$\tilde{S} = -k \int \prod_i \mathrm{d}q_i \mathrm{d}p_i \left\{ \ln \left[h^{sN} \left(\frac{N}{e} \right)^N N^{-N} \prod_{i=1}^{N} f_1(q_i, p_i) \right] \right\} N^{-N} \prod_{i=1}^{N} f_1(q_i, p_i) =$$

$$= -k \int \mathrm{d}q_i \mathrm{d}p_i \left\{ \ln \left[\frac{h^s}{e} f_1(q_i, p_i) \right] \right\} f_1(q_i, p_i) \tag{XI.141}$$

astfel că entropia per particulă este

$$\tilde{s} = N^{-1}\tilde{S} = -kN^{-1} \int \mathrm{d}q\, \mathrm{d}p \cdot f_1(q, p) \ln f_1(q, p) - k \ln \frac{h^s}{e}. \tag{XI.142}$$

Ultimul termen are o semnificație care rezultă clar din expunerea anterioară. Redefinim entropia Boltzmann astfel

$$\tilde{S} = -k \int \mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}) \ln \left[\frac{h^3}{e} f(\vec{r}, \vec{v}) \right] =$$

$$= -k \int (\mathrm{d}\vec{r}\, \mathrm{d}\vec{p} \cdot f_1(\vec{r}, \vec{p}) \ln \left[\frac{h^3}{e} f_1(\vec{r}, \vec{p}) \right]. \tag{XI.137'}$$

În cazul sistemelor neideale (neseparabile) definițiile (XI.126) și (XI.137) respectiv (XI.135 și 137') încetează să fie echivalente chiar la echilibru.

Vom arăta acest lucru, deducînd o exprimare a entropiei per particulă cu ajutorul funcției de corelație biparticulă și al energiei potențiale de inte-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

racție biparticulă. (Asemenea exprimări ale mărimilor termodinamice per particulă sau ale celor intensive au fost date și în alte paragrafe.

Fie $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_i\}$, $\vec{p} \equiv \{\vec{p}_i\}$ și

$$H(q, p) = H^0(\vec{p}) + H'(\vec{r}) = \sum_i H(\vec{p}_i) + \frac{[1]}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}) \qquad \text{(XI.143)}$$

hamiltonianul sistemului de N particule considerat, cu $H^0(\vec{p})$ un hamiltonian ideal, separabil și, mai mult, dependent doar de impulsuri iar $H'(r)$ un hamiltonian de interacție dependent doar de pozițiile particulelor.

Notăm cu $\rho(\vec{r}, \vec{p})$, Z densitatea de probabilitate N — particulă, respectiv, suma de stare canonică corespunzătoare sistemului cu hamiltonianul (XI.143).

Vom nota cu $\rho(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda)$, $Z(\lambda)$ densitatea de probabilitate respectiv suma de stare corespunzătoare sistemului cu hamiltonianul modificat:

$$H(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda) = H^0(\vec{p}) + \lambda H'(r). \qquad \text{(XI.143')}$$

Limita $\lambda \to 0$ ne conduce deci la cazul unui sistem ideal, iar limita $\lambda \to 1$ la cazul sistemului real definit de (XI.143). Toate mărimile termodinamice ale sistemului caracterizat de (XI.143') vor depinde și de λ și adoptînd definiția (XI.126) pentru entropie, obținem

$$\frac{\partial S(\lambda)}{\partial \lambda} = -k \int d\vec{r}\, d\vec{p} \cdot [1 + \rho(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda)] \frac{\partial \rho(\vec{r}, \vec{p}, \lambda)}{\partial \lambda} =$$

$$= -k \int d\vec{r}\, d\vec{p} \cdot [1 - \ln Z(\lambda) - \beta H^0(\vec{p}) - \beta\lambda H'(\vec{r})] \frac{\partial \rho(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda)}{\partial \lambda}. \qquad \text{(XI.144)}$$

Este simplu de arătat că primii trei termeni din paranteză (primii doi fiind constanți în raport cu variabilele canonice) dau contribuții nule

$$-k[1 - \ln Z(\lambda)] \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\int d\vec{r}\, d\vec{p} \cdot \rho(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda) \right] = 0 \qquad \text{(XI,145)}$$

$$k\beta \int d\vec{r}\, d\vec{p} \cdot \sum_i H(p_i) \frac{\partial \rho(\vec{r}, \vec{p}\,; \lambda)}{\partial \lambda} = \beta k \int d\vec{p}_i \cdot H(\vec{p}_i) \frac{\partial M(\vec{p}_i\,; \lambda)}{\partial \lambda} = 0 \qquad \text{(XI.146)}$$

ultima fiind evaluată pe baza proprietății că densitatea clasică de probabilitate redusă uniparticulă în spațiul impulsurilor este densitatea maxwelliană (independentă de λ) chiar dacă sistemul nu e ideal, dar are hamiltonianul de tipul (XI.143 sau 143').

Folosind exprimarea (v. X.49) $f_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1\,; \vec{r}_2, \vec{p}_2\,; \lambda) \equiv M(\vec{p}_1) \cdot M(\vec{p}_2) \times n'(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \lambda) \equiv M(\vec{p}_1) \cdot M(\vec{p}_2) n^2 n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2\,; \lambda]$ a densității reduse biparticulă și

presupunînd sistemul omogene și izotrop, contribuția ultimului termen poate fi adusă la forma

$$k\beta\int d\vec{r}\,d\vec{p}\cdot\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum\lambda V_{ij}\frac{\partial\rho(\vec{r},\vec{p};\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{1}{2}k\beta\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\cdot\lambda V(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\times$$

$$\times\frac{\partial n_2'(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{1}{2}k\beta n^2V\int d\vec{r}_{12}\cdot\lambda V(r_{12})\frac{\partial n_2(r_{12};\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{1}{2}k\beta Nn\int d\vec{r}\cdot\lambda V(r)\frac{\partial n_2(r,\lambda)}{\partial\lambda}. \tag{XI.147}$$

Derivata entropiei per particulă, dedusă din (XI. 144), este deci

$$N^{-1}\frac{\partial S(\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{\partial s(\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{1}{2}k\beta n\int_\lambda d\vec{r}\cdot V(r)\,\lambda\frac{\partial n_2(r,\lambda)}{\partial\lambda} \tag{XI.148}$$

și prin integrare în raport cu λ deducem următoarea diferență dintre entropia $s(1)$ a sistemului real și entropia $s(0)$ a sistemului ideal corespunzător

$$s(1)-s(0)=\frac{1}{2}k\beta n\int d\vec{r}\cdot V(r)\int_0^1 d\lambda\cdot\lambda\frac{\partial n_2(r,\lambda)}{\partial\lambda}=$$

$$=\frac{1}{2}k\beta n\int d\vec{r}\cdot V(r)\,bn_2(r;1)-\frac{1}{2}k\beta n\int d\vec{r}\cdot V(r)\int_0^1 d\lambda\cdot n_2(r;\lambda)=$$

$$=\frac{1}{2}k\beta n\int d\vec{r}\cdot V(r)\left[\nu_2(r)-\int_0^1 d\lambda\cdot\nu_2(r;\lambda)\right]. \tag{XI.149}$$

Trecerea la a doua egalitate s-a făcut prin integrare prin părți, iar la ultima prin substituația

$$n_2(r;\lambda)=1+\nu_2(r;\lambda)$$
$$\nu_2(r;1)=\nu_2(r). \tag{XI.150}$$

Pentru sistemul ideal (corespunzător limitei $\lambda\to 0$) entropia (necorectată) per particulă este dată de primul termen din (XI.143), în funcție de densitatea uniparticulă.

Pentru sistemul real entropia per particulă $s(1)$ nu poate fi definită numai cu ajutorul distribuției uniparticulă; definirea ei nu poate fi redusă la $f_1(\vec{r},\vec{v})$ și implică, dacă termenul de interacție e o sumă de energii potențiale de interacție biparticulă, funcția de corelație biparticulă și implicit densitatea de probabilitate biparticulă. Dacă forma termenului de interacție H' este mai complicată (nereductibilă la interacții biparticulă) în (XI.149) sînt implicate funcții multiparticulă superioare.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Faptul că în (XI.149) apare, pe lîngă mediereа spațială, o mediere în raport cu un parametru de cuplaj λ, arată încă odată că entropia nu este o mărime de origine pur mecanică, dinamică.

Considerațiile anterioare arată că (XI.142) este entropia per particulă, la echilibru, a unui sistem ideal, separabil și ea aproximează bine aceeași mărime în cazul sistemelor reale cu corelații slabe, pentru care $\nu_2(r) \approx 0$. Putem construi atunci densitatea de entropie la echilibru pentru sistemele ideale de particule cu trei grade de libertate ($s = 3$)

$$\mathscr{S} = n\tilde{s} = -kN^{-1} n \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}) \ln f(\vec{r}, \vec{v}) - kn \ln \frac{h^3}{e}. \quad \text{(XI.151)}$$

Constatăm că (XI.151) reprezintă un cîmp de tipul $Y(\vec{X})$ dacă introducem densitatea punctuală $n = n(\vec{X})$ din spațiul fizic. În cazul sistemelor omogene pentru care f nu depinde de $\vec{r}$, pe baza condițiilor de normare se deduce formula

$$\mathscr{S} = -k \int d\vec{v} \cdot f(\vec{r}, \vec{v}) \ln f(\vec{r}, \vec{v}) - kn \ln \frac{h^3}{e} =$$

$$= -kn \int d\vec{v} \cdot \varphi(\vec{v}) \ln [n\varphi(\vec{v})] - kn \ln \frac{h^3}{e}. \quad \text{(XI.152)}$$

Definiția (XI.152) a densității entropiei de echilibru o vom extinde la stările de neechilibru, nestaționare ale sistemelor omogene pentru care funcția uniparticulă depinde explicit de timp

$$f = f(\vec{v}, t) = n\, \varphi\, (\vec{v}, t).$$

Obținem în acest caz funcția de timp

$$\mathscr{S}(t) = -kn \int d\vec{v} \cdot \varphi(\vec{v}, t) \ln [n\varphi(\vec{v}, t)] - kn \ln \frac{h^3}{e}. \quad \text{(XI.153)}$$

În cazul sistemelor neomogene vom extinde definiția (XI.151) la stările de neechilibru, construind cîmpul $S(\vec{X}, t)$ — densitatea entropiei în punctul $\vec{X}$ la momentul t

$$\mathscr{S}(\vec{X}, t) = -k \int d\vec{v}\, d\vec{r} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) - kn \ln \frac{h^3}{e}. \quad \text{(XI.154)}$$

Prima teorie statistică a ireversibilității a fost dată de Boltzmann care a arătat că în ecuația hidrodinamică pentru $\mathcal{S}(\vec{X}, t)$

$$\frac{\partial \mathcal{S}(\vec{X}, t)}{\partial t} = - \partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_{\mathcal{S}}(\vec{X}, t) + \Sigma_{\mathcal{S}}(\vec{X}, t) \qquad \text{(XI.155)}$$

semnul termenului $\Sigma_{\mathcal{S}}(\vec{X}, t)$ — intensitate a sursei de entropie — nu poate fi negativ

$$\Sigma_{\mathcal{S}}(\vec{X}, t) \geqslant 0 \qquad \text{(XI.156)}$$

dacă în definiția (XI.154) funcția $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ satisface ecuația cinetică (aproximativă) (XI.17, 26 sau 59). (Boltzmann a arătat că funcția (XI.136), H_B, scade în timp dacă f variază în timp conform ecuației cinetice).

Ecuația (XI.155), cu proprietatea (XI.156) a sursei, arată că în sistemele izolate aflate în stări de neechilibru, evoluția densității uniparticulă f conform ecuației lui Boltzmann determină o evoluție termodinamică ireversibilă a sistemului în sensul creșterii entropiei, al producerii ei. Această evoluție încetează odată cu atingerea valorii maxime posibile a entropiei în condițiile date. Valoarea maximă a lui $\mathcal{S}$ este finită, această funcție fiind mărginită din considerente fizice. Într-adevăr, $\mathcal{S}(t) = \infty$ implică divergența integralelor de definiție (XI. 153 și 154). Dacă acceptăm că energia cinetică medie este finită, atunci

$$\int d\vec{v} \cdot \varphi(\vec{v}, t) \cdot v^2 < \infty$$

și în aparență cît timp $- \ln \varphi(\vec{v}, t)$ nu crește mai repede decît v^2, $\mathcal{S}(t)$ este finită. În realitate, dacă $- \ln \varphi(\vec{v}, t)$ crește mai repede decît v^2, atunci $\varphi \equiv \exp [\ln \varphi]$ scade mai repede decît $\exp(-v^2)$ și entropia continuă să rămînă finită. Este evident că maximul lui $\mathcal{S}(t)$, odată atins, sistemul nu ar mai putea evolua decît cu $\mathcal{S}(t) = \text{const.}$, căci o evoluție în sensul micșorării lui $\mathcal{S}(t)$ ar contrazice (XI.156) și implicit ecuațiile cinetice.

Derivata temporală a funcției (XI.154) este

$$\frac{\partial \mathcal{S}(\vec{X}, t)}{\partial t} = - k \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \, [\ln f(\vec{x}, t) + 1] \frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} \qquad \text{(XI.157)}$$

ceea ce corespunde unei funcții

$$\tilde{y}(\vec{x}, t) \to - k [\ln f(\vec{x}, t) + 1] \qquad \text{(XI.158)}$$

în relația (XI.110). Pe baza relației (XI.115) deducem următoarea densitate de curent $\vec{\Phi}$, în care remarcăm că primul termen este densitatea de curent de entropie de tip Φ_Y (XI.115)

$$\vec{\Phi}(\vec{X}, t) = \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v}\, \tilde{y}(\vec{x})^Y f(\vec{x}, t) = -k \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) \times \tag{XI.159}$$

$$\times \vec{v}\, [\ln f(\vec{x}, t)]\, f(\vec{x}, t) - k \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v}\, f(\vec{x}, t) \equiv \vec{\Phi}_{\mathcal{S}} + \vec{\Phi}'$$

și deci

$$-\partial_{\vec{X}}\, \vec{\Phi} = -\partial_{\vec{X}}\, \vec{\Phi}_{\mathcal{S}} - \partial_{\vec{X}}\, \vec{\Phi}'. \tag{XI.160}$$

Conform ecuației (XI.116)

$$\Sigma^{(1)}_{\mathcal{S}} = -k \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, [\partial_{\vec{r}} \ln f(\vec{x}, t)] \cdot \vec{v}\, f(\vec{x}, t) =$$

$$= -k \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v} \cdot \partial_{\vec{r}}\, f(\vec{x}, t) = k \int \mathrm{d}\vec{x}\, [\partial_{\vec{r}}\, \delta(\vec{X} - \vec{r})]\, \vec{v}\, f(\vec{x}, t) =$$

$$= -k \partial_{\vec{X}} \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v} f\, (\vec{x}, t) = \partial_{\vec{X}}\, \vec{\Phi}' \tag{XI.161}$$

astfel că în ecuația de bilanț se face reducerea

$$-\partial_{\vec{X}}\, \vec{\Phi}' + \Sigma^{(1)}_{\mathcal{S}} = 0. \tag{XI.161'}$$

Termenul de cîmp (XI.118) este nul; într-adevăr

$$\Sigma^{(2)}_{\mathcal{S}} = km^{-1}\, \partial_{\vec{X}}\, U \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, [\partial_{\vec{v}}\, \ln f(\vec{x}, t)]\, f(\vec{x}, t) =$$

$$= -km^{-1}\, \partial_{\vec{X}}\, U \int \mathrm{d}\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \partial_{\vec{v}}\, f(\vec{x}, t) = 0. \tag{XI.162}$$

Astfel termenul de cîmp (exterior sau efectiv, ca în ecuația lui Vlasov — Landau) nu produce entropie.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculăm acum termenul de ciocnire (XI.120) folosind oricare din exprimările (XI.17, 26 sau 59) ale integralei de ciocnire Boltzmann

$$Kf = \int d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'\, P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}, \vec{v}_2)\, (f_1' f_2' - f f_2);$$

$$\int d\vec{v}_2\, d\Omega_{\vec{e}} \cdot A(\vec{v}, \vec{v}_2, \vec{e})\, (f_1' f_2' - f f_2);$$

$$\int d\vec{v}_2\, d\Omega \cdot q\, \sigma_d(\chi, q)\, (f_1' f_2' - f f_2). \tag{XI.163}$$

Rezultă

$$\Sigma_{\mathscr{S}}^{(3)} = -k \int d\vec{x} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, [\ln f(\vec{x}, t) + 1] \int d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'\, P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}, \vec{v}_2) \times$$

$$\times (f_1' f_2' - f f_2) = -k \int d\vec{x}\, d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2' \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, [\ln f(\vec{x}, t) + 1] \times$$

$$\times P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}, \vec{v}_2)(f_2' f_2' - f f_2). \tag{XI.164}$$

Pe baza următoarelor proprietăți de simetrie ale densității de probabilitate P a ciocnirii $(\vec{v}, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$

$$P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}, \vec{v}_2) = P(\vec{v}_1' \vec{v}_2' | \vec{v}_2, \vec{v}) = P(\vec{v}, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = P(\vec{v}, \vec{v}_2 | \vec{v}_2', \vec{v}_1') \tag{XI.165}$$

se pot construi încă trei expresii egale cu (XI.164), cele patru funcții f urmînd permutarea variabilelor din (XI.165). $\Sigma_{\mathscr{S}}^{(3)}$ poate fi scrisă atunci ca o pătrime din suma celor patru contribuții egale și obținem

$$\Sigma_{\mathscr{S}}^{(3)}(\vec{X}, t) = \frac{1}{4} k \int d\vec{v}\, d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1' d\vec{v}_2' \cdot P(\vec{v}, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')(f_1' f_2' - f f_2) \ln \frac{f_1' f_2'}{f f_2} \tag{XI.166}$$

expresie în care funcțiile f sînt evaluate în punctul $\vec{X}$ din spațiul fizic, la momentul t, ea descriind efectele ciocnirilor din acest punct.

Ecuația (XI.155) se exprimă deci astfel (v. (XI.160, 161', 162 și 166)

$$\frac{\partial \mathscr{S}(\vec{X}, t)}{\partial t} = -\partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_{\mathscr{S}}(\vec{X}, t) + \Sigma_{\mathscr{S}}^{(3)}(\vec{X}, t) \tag{XI.167}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$\sum_{\mathscr{S}}^{(3)} \geqslant 0$$

deoarece integrandul din membrul drept al egalității (XI.166) conține numai funcții nenegative. Partea dependentă de funcțiile f are forma

$$(x - y) \ln \frac{x}{y} \geqslant 0 \qquad (x, y > 0) \tag{XI.169}$$

(XI.167 și 168) descriu creșterea entropiei în orice unitate de volum a sistemului.

(Dacă sistemul este omogen atunci se anulează și termenul de curent și se obține

$$\frac{\partial \mathscr{S}(t)}{\partial t} = \sum_{\mathscr{S}}^{(3)}(t) \geqslant 0.) \tag{XI.170}$$

Producerea de entropie în sistemele Boltzmann (care evoluează conform ecuației Boltzmann) încetează atunci cînd

$$\sum_{\mathscr{S}}^{(3)}(t) = 0 \tag{XI.171}$$

Egalitatea cu zero în (XI.169) se realizează dacă și numai dacă $x = y$, adică dacă

$$ff_2 = f_1' f_2'; \quad f(\vec{r}, \vec{v}, t) \cdot f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) = f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) \cdot f(\vec{r}, \vec{v}_2', t);$$

$$\ln f + \ln f_2 = \ln f_1' + \ln f_2'; \tag{XI.172}$$

f satisface atunci o ecuație Boltzmann care a degenerat într-o ecuație de continuitate pentru densitatea de puncte reprezentative din spațiul μ

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \partial_{\vec{r}}(f\vec{v}) + \partial_{\vec{v}}(f\vec{a}) = 0 \quad (\vec{a} \equiv m^{-1}\vec{F}). \tag{XI.173}$$

Lipsei surselor de entropie în sistemul Boltzmann îi corespunde lipsa de surse de puncte reprezentative în spațiul μ.

Ciocnirile binare care „creează" puncte reprezentative în elementul de volum $d\vec{r} \cdot d\vec{v}$ sînt echilibrate de cele care anihilează punctele reprezentative din acel volum.

Condiția (XI.172) arată că la echilibru $\ln f$ este integrală aditivă a mișcării în raport cu ciocnirile binare, considerate de noi elastice, punctuale

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și momentane. Soluția cea mai generală [1] a ecuațiilor funcționale (XI.172) este atunci

$$\ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) = a(\vec{r}, t) + b(\vec{r}, t)\cdot\vec{v} + c(\vec{r}, t)\, v^2 \qquad \text{(XI.174)}$$

unde a, b și c pot depinde de $\vec{r}$ și t dar nu de $\vec{v}$.

Forma (XI.174) rezultă din faptul că în (XI.172) toate funcțiile f sînt evaluate în același punct $\vec{r}$, la același moment t, singura mărime care se schimbă prin trecerea de la o particulă la alta și prin ciocnire fiind viteza, și din faptul că în ciocnirea elastică a particulelor identice, legile conservării impulsului și energiei iau forma

$$\vec{v} + \vec{v}_2 = \vec{v}_1' + \vec{v}_2'$$
$$\qquad \text{(XI.175)}$$
$$v^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2.$$

(Legea conservării momentului cinetic nu este independentă de legea conservării impulsului dacă toate particulele sînt localizate în punctul r al ciocnirii momentane de la momentul t.)

Pe baza relațiilor (XI.175) se verifică direct relațiile (XI.172) cu forma (XI.174) a lui ln f. Vom rescrie soluția (XI.174) sub forma, totdeauna posibilă

$$f(r, v, t) = \exp\left[a - \frac{\beta m}{2}(\vec{v} - \vec{u})^2\right] \qquad \text{(XI.176)}$$

unde a, $\vec{u}$ și β pot depinde de $\vec{r}$ și eventual de timp.

Faptul că mărimile „constante" (în raport cu $\vec{v}$) au o semnificație termodinamică rezultă din identificarea unor distribuții f la echilibru cu cele rezultate din fizica statistică a stărilor de echilibru, așa cum vom vedea. Avînd ultimele distribuții în minte, observăm că (XI.176) are forma unei distribuții Maxwell locale cu viteza medie $\langle\vec{v}\rangle = \vec{u}$, deoarece $\langle\vec{v} - \vec{u}\rangle = \langle\vec{v}\rangle - \vec{u} = 0$ media fiind concepută local (în punctul $\vec{r}$, în tot spațiul vitezelor).

Informații suplimentare asupra funcțiilor a, $\vec{u}$ și β se pot obține impunînd ca (XI.176) să fie soluție a ecuației (XI.173). Substituind (XI.176) în (XI.173) și anulînd coeficienții lui $v_k v_i^2$, $v_k v_i$ și v_k ($k = 1,2,3$, notează componentele vitezei din (XI.173), iar $i = 1,2,3$, notează componentele

[1] Generalitatea soluției (XI.174) este demonstrată în paragraful următor, cu ocazia deducerii invarianților colisionali.

vitezei din (XI.176)) precum și termenii care nu conțin v_k se obține un sistem de ecuații care poate fi redus (după cîteva transformări) la forma

$$\frac{\partial \beta}{\partial x_k} = 0$$

$$\frac{\dot{\beta}}{\beta}\delta_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \tag{XI.177}$$

$$F_k = m\left(\dot{u}_k + \frac{\dot{\beta}}{\beta}u_k\right) + \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(a - \beta\frac{m}{2}u^2\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(a - \beta\frac{mu^2}{2}\right) + \beta u_k F_k = 0$$

unde cu puncte am notat derivatele temporale și cu F coordonatele forței.

Prima din relațiile (XI.177) arată că mărimea β (și deci și temperatura, așa cum vom vedea) din distribuția locală Maxwell (XI.176) are aceeași valoare în cadrul sistemului (nu depinde de r), dar poate depinde de timp. A doua ecuație (XI.177) are soluția generală

$$\vec{u} = \frac{\dot{\beta}}{2\beta}\vec{r} + \vec{\Omega}\times\vec{r} + \vec{u}_{tr}(t) \tag{XI.178}$$

care reprezintă vitezele locale medii deci vitezele locale ale curenților din sistem. Pentru ca (XI. 178) să fie soluție a celei de-a doua ecuații (XI.177), trebuie ca $\vec{\Omega}$ să nu depindă de poziția $\vec{r}$, dar poate depinde de timp. Dacă cîmpul forțelor $\vec{F}$ este potențial, atunci

$$\vec{F} = -\partial_{\vec{r}}\, U(\vec{r}) \tag{XI.179}$$

și se poate deduce din a treia ecuație (XI.177) (ținînd cont de (XI.178) că

$$\vec{\Omega}(t)\cdot\beta(t) = \text{const.} \tag{XI.180}$$

(ceea ce înseamnă că în cîmp potențial, viteza unghiulară globală $\vec{\Omega}$ trebuie să fie proporțională cu temperatura).

Într-adevăr, rescriem a treia ecuație (XI.177) sub forma

$$\frac{\partial}{\partial t}(\beta\vec{u}) = -m^{-1}\partial_{\vec{r}}\left[a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta U(\vec{r})\right] \tag{XI.181}$$

BCU SIBIU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și substituim în ea expresia (XI.178) a lui $\vec{u}$, obținînd, după luarea rotorului și anularea rotorului gradientului că

$$\operatorname{rot}\frac{\partial(\beta\vec{u})}{\partial t}=\operatorname{rot}\left\{\frac{\partial[\beta(\vec{\Omega}\times\vec{r})]}{\partial t}\right\}=2\frac{\partial(\beta\vec{\Omega})}{\partial t}=0 \qquad \text{(XI.182)}$$

(β nu depinde de $\vec{r}$). Mișcarea microscopică a sistemului este deci, în general, descrisă de cei trei termeni din $\vec{u}$ (v. (XI.178)) : primul descrie o destindere (sau comprimare) radială cu viteza $\frac{\dot{\beta}}{2\beta}r$, al doilea o rotație plană cu viteza unghiulară $\vec{\Omega}(t)$, aceeași în toată masa sistemului și variind invers proporțional (direct proporțional) cu β (cu temperatura), iar al treilea o translație cu viteza $\vec{u}_{tr}(t)$ dependentă de timp.

Ultimele două ecuații (XI.177) limitează într-o anumită măsură natura cîmpului potențial $F=-\partial_{\vec{r}}U(\vec{r})$ și dependența de timp a mărimilor a și $\vec{u}$.

Pentru o clasă destul de largă de potențiale $U(\vec{r})$ cu proprietatea că dezvoltările lor în serie de puteri ale coordonatelor x_i conțin și termeni de ordinul trei și superior, se poate arăta că

$$\vec{\Omega}=0\,;\quad \vec{u}_{tr}=0\,;\quad \beta=\text{const.}\quad(\vec{u}=0) \qquad \text{(XI.183)}$$

$$a=\text{const.}-\beta U(r).$$

Într-adevăr, din (XI.181 și 178) rezultă

$$\partial_{\vec{r}}\left(a-\beta\frac{mu^2}{2}+\beta U(\vec{r})\right)=-m\frac{\partial(\beta\vec{u})}{\partial t}=-m\left[\frac{\ddot{\beta}}{2}\vec{r}+\frac{\partial(\beta\vec{u}_{tr}(t))}{\partial t}\right]. \qquad \text{(XI.184)}$$

Integrînd membrii stîng și drept pe o curbă oarecare ce unește originea cu punctul $\vec{r}$, se obține

$$a-\beta\frac{mu^2}{2}+\beta U(\vec{r})=a_0-\beta\frac{mu_0^2}{2}+\beta U(0)-m\left\{\frac{\ddot{\beta}}{4}r^2+\left[\frac{\partial(\beta\vec{u}_{tr}(t))}{\partial t}\right]\vec{r}\right\}. \qquad \text{(XI.185)}$$

Derivăm acum expresia $a-\beta\frac{mu^2}{2}$ din (XI.185) în raport cu timpul și rezultatul îl substituim în ultima ecuație (XI.177). Ajungem la ecuația

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[a_0-\beta\frac{mu_0^2}{2}\right]-\dot{\beta}[U(\vec{r})-U(0)]-\beta\vec{u}\,\partial_{\vec{r}}U(\vec{r})=m\left\{\frac{\ddot{\beta}}{4}r^2+\left[\frac{\partial^2(\beta U_{tr}(t))}{\partial t^2}\right]\vec{r}\right\} \qquad \text{(XI.186)}$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care $\vec{u}$ trebuie exprimat ca în (XI.178). După aceasta, dezvoltăm $U(\vec{r}) - U(0)$ în serie și egalăm cu zero cei zece coeficienți ai celor zece termeni de ordinul trei în coordonatele x_i, deoarece în partea dreaptă asemenea termeni nu apar.

Obținem astfel zece ecuații omogene și liniare în cele șapte necunoscute $\dot{\beta}/\beta$, $\vec{\Omega}$, $\vec{u}_{tr}$. Acest sistem admite numai soluția nulă ceea ce implică primele trei relații (XI.18). Revenind acum la (XI.185) obținem

$$a = a_0 + \beta [U(\vec{r}) - U(0)] = \text{const.} - \beta U(\vec{r}). \tag{XI.187}$$

Ținînd cont de ultimele rezultate se deduce că soluția (XI.176) are forma distribuției Maxwell-Boltzmann

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = A \exp\left[-\beta\left(U(\vec{r}) + \frac{mv^2}{2}\right)\right]. \tag{XI.188}$$

Nu trebuie să înțelegem că pentru alte potențiale, care nu satisfac condițiile date mai sus, distribuția de echilibru nu este una Maxwell locală, de tipul (XI.176); nu poate fi atinsă distribuția particulară (XI.188) în acest caz, dar (XI.176) se realizează.

Un asemenea potențial este de exemplu potențialul forțelor elastice de forma

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2}(k_1x^2 + k_2y^2 + k_3z^2).$$

Dacă în formula (XI.176) se descompune $\vec{v}$ astfel

$$\vec{v} = \vec{c} + \vec{u} \tag{XI.189}$$

unde $\vec{u}$ este, prin definiție, media locală a lui $\vec{v}$

$$\vec{u} \equiv \langle \vec{v} \rangle \tag{XI.189'}$$

atunci f se rescrie ca

$$f = \exp\left[a - \frac{1}{2}\beta mc^2\right] = A \exp\left(-\frac{1}{2}\beta mc^2\right) \tag{XI.190}$$

unde $\vec{c}$ (cu proprietatea $\langle \vec{c} \rangle = 0$) este viteza termică a mișcării haotice a particulelor, $\vec{u}$ este viteza locală a mișcării macroscopice. Ținînd cont de caracterul general al formei (XI.190), rezultă că distribuția vitezelor termice la echilibru are totdeauna o simetrie sferică (în spațiul vitezelor).

Dacă sistemul este, prin ipoteză, omogen și în afara cîmpurilor exterioare atunci fie direct din (XI.176), fie plecînd de la (XI.172) se deduce

$$f = A \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m(\vec{v} - \vec{u})^2\right) \tag{XI.191}$$

cu A, β și $\vec{u}$ independente de $\vec{r}$ și t deoarece (XI.173) se reduce la

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \tag{XI.192}$$

care arată că f este o soluție staționară. Staționaritatea soluției f este deci în acest caz condiția necesară și suficientă de echilibru deoarece ecuația (XI.170) pentru $\mathcal{S}$ capătă forma

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = 0. \tag{XI.193}$$

Viteza $\vec{u}$ poate fi elimnată în acest caz din (XI.191), trecînd la un nou sistem de referință cu o mișcare galileană (de translație), cu viteza $\vec{u}$ în raport cu cel considerat pînă acum. Acest lucru e posibil deoarece u nu depinde de coordonate. În noul sistem (XI.191) se scrie ca

$$f = A \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right) = A \exp\left(-\beta E\right) \tag{XI.194}$$

unde E este energia cinetică a unei particule. Rămîne să determinăm constantele A și β.

Folosind de exemplu, condiția de normare

$$\int f \, \mathrm{d}\vec{r} \, \mathrm{d}\vec{v} = V \int f \, \mathrm{d}\vec{v} = N$$

se poate deduce simplu

$$A = n\left[\int \mathrm{d}\vec{v} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)\right]^{-1} = n\left[4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}v \cdot v^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right)\right] = n\left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2}. \tag{XI.195}$$

Pentru determinarea constantei β există mai multe posibilități. În primul rînd, ne putem folosi de rezultatele fizicii statistice de echilibru unde a fost obținută distribuția Maxwell (nu numai în cazul sistemelor ideale) de forma (XI.194) cu $\beta = 1/kT$. O altă posibilitate ar consta în calcularea energiei cinetice medii cu distribuția (XI.194) și identificarea ei cu media găsită pentru sistemele omogene cu particule care au trei grade de libertate în mecanica statistică de echilibru. De asemenea, am putea folosi o ecuație de stare a unui sistem particular.

Folosind de exemplu ecuația de stare

$$p = nkT \tag{XI.196}$$

a gazului perfect (monotonic), după calcularea statistică a presiunii se poate exprima β în funcție de temperatura absolută T a gazului

$$\beta = 1/kT.$$

Într-adevăr, mărimea presiunii gazului se definește cu ajutorul mediei variației impulsului moleculelor gazului în urma ciocnirilor cu un perete, raportată la unitatea de arie a peretelui și unitatea de timp. Fie Ox direcția particulară pe perete. Dacă interacția cu peretele este descrisă de o energie potențială de tip barieră infinită atunci ciocnirea cu peretele perpendicular pe Ox are efectul $(v_x, v_y, v_z) \to (-v_x, v_y, v_z)$, astfel că mărimea variației impulsului în urma unei ciocniri este $2m|v_x|$. Numărul moleculelor cu vitezele în intervalul $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$, care ating peretele de arie unitate într-o secundă are mărimea $|v_x| f(v)\, d\vec{v}$. Rezultă deci

$$nkT = p = 2m \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int v_x^2 f(\vec{v})\, d\vec{v} = \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2}\, m \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int v^2 f(\vec{v})\, d\vec{r} = \frac{n}{\beta}. \quad \text{(XI.197)}$$

(S-a ținut cont de relațiile $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ rezultate direct din forma (XI.194) a lui $f(\vec{v})$. Rezultă deci

$$\beta = 1/kT. \quad \text{(XI.198)}$$

În concluzie

$$f(v) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad \text{(XI.199)}$$

Revenind la soluțiile generale (XI.176) o vom rescrie, pe baza limitei sale (XI.199) din cazul unui sistem omogen și neaflat în cîmp exterior, astfel

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left[\frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)}\right]^{3/2} \cdot n(\vec{r}, t) \cdot \exp\left\{-\frac{m}{2kT(\vec{r}, t)}\,[\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2\right\}. \quad \text{(XI.200)}$$

Distribuția definită de (XI.200) va fi numită distribuție de echilibru local. (XI.200) definește cea mai generală funcție care anulează termenul de ciocnire din ecuația lui Boltzmann. Distribuția nu este staționară, nici „globală". Anularea termenului de ciocnire în ecuația lui Boltzmann nu implică $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ decît dacă sistemul e omogen și în afara cîmpurilor (v. (XI.173)). În cazul sistemelor cu distribuție spațială neomogenă și aflate în cîmp termenii de curgere din (XI.173) sînt nenuli, dar ei nu creează entropie ci numai o transportă. „Curgerea liberă" și „curgerea în cîmp" sînt fenomene reversibile.

Pînă acum ne-am referit la bilanțul entropic rezultat din ecuația cinetică a lui Boltzmann. Discuția poate fi reluată pentru ecuația lui Landau și Landau-Vlasov (ecuația lui Vlasov, o aproximație a ecuației Landau-Vlasov, nu conduce la surse entropice).

În cazul ecuației lui Landau lipsesc termenii $\hat{C}_1 f = -\vec{v} \cdot \partial_{\vec{r}} f$ și $\hat{C}_2 f$, deoarece sistemul este presupus omogen și în cîmp nul (exterior sau mediu) și deci e prezent doar termenul de ciocnire; ecuația se scrie deci sub forma

$$\frac{\partial \varphi(\vec{v}, t)}{\partial t} = \hat{K}\varphi(\vec{v}, t) \tag{XI.201}$$

unde $K\varphi(\vec{v}, t)$ este definit în (XI.89).

Plecînd în acest caz de la definiția (XI.152) a entropiei se obține succesiv

$$\frac{\partial \mathcal{S}(t)}{\partial t} = -kn \int d\vec{v}_1 [\ln n\varphi(\vec{v}_1, t) + 1] \frac{\partial \varphi(\vec{v}_1, t)}{\partial t} =$$

$$= -kn \int d\vec{v} [\ln n\varphi_1(\vec{v}, t) + 1] K(\varphi_1(\vec{v}, t) =$$

$$= -8\pi^4 m^{-2} kn^2 \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{k} [\ln n\varphi(\vec{v}_1, t) + 1] \times$$

$$\times \tilde{V}^2(\vec{k}) \vec{k} \cdot \partial_{12} \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}) \vec{k} \cdot \partial_{12} \varphi(\vec{v}_1, t) \varphi(\vec{v}_2, t) =$$

$$= -\frac{1}{2} 8\pi^4 m^{-2} kn^2 \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{k} [\ln(n\varphi_1 \cdot n\varphi_2) + 2] \times$$

$$\times \tilde{V}^2(\vec{k}) \vec{k} \cdot \partial_{12} \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}) \vec{k} \cdot \partial_{12} \varphi_1 \varphi_2 =$$

$$= \frac{I}{2} 8\pi^4 m^{-2} kn^2 \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{k} [\varphi_1 \varphi_2]^{-1} \times$$

$$\times \tilde{V}^2(\vec{k}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}) [\vec{k} \cdot \partial_{12} \varphi_1 \varphi_2]^2. \tag{XI.202}$$

Penultima expresie a fost scrisă ținînd cont de simetria integrandului care apare, în raport cu permutarea $\vec{v}_1 \leftrightarrow \vec{v}_2$, iar ultima, efectuînd o integrare prin părți, anulînd distribuția φ în limita $|\vec{v}| \to \infty$ și separînd din derivata $\vec{k} \cdot \partial_{12}$ a logaritmului factorul $[\varphi_1 \varphi_2]^{-1}$ și factorul $[\vec{k} \cdot \partial_{12} \varphi_1 \varphi_2]$. Ultima expresie este evident nenegativă și identificînd-o cu $\Sigma_{\mathcal{S}}$ obținem

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} \Sigma_{\mathcal{S}} \geqslant 0. \tag{XI.203}$$

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Anularea lui $\vec{k}\cdot\vec{q}$ este posibilă dacă

$$\vec{k}\cdot\partial_{12}\varphi_1\varphi_2 \sim \vec{k}\cdot\vec{q} \tag{XI.204}$$

produsul $\vec{k}\cdot\vec{q}$ fiind anulat de distribuția $\delta(k,\vec{q})$ ($\vec{q}=\vec{v}_2-\vec{v}_1$ este viteza relativă). Explicitînd operatorul ∂_{12} obținem

$$\vec{k}\left(\frac{\partial}{\partial\vec{v}_1}-\frac{\partial}{\partial\vec{v}_2}\right)\varphi_1\varphi_2 \sim \vec{k}\cdot\vec{q} \tag{XI.205}$$

deci e necesar ca

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial\vec{v}_1}\sim\vec{k}\cdot\vec{v}_1\varphi_1, \qquad \frac{\partial\varphi_2}{\partial\vec{v}_2}\sim\vec{k}\cdot\vec{v}_2\varphi \tag{XI.206}$$

sau, mai general, ținînd cont că prin scădere constanta $\vec{u}$ dispare

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial\vec{v}_1}\sim\vec{k}\cdot(\vec{v}-\vec{u})\,\varphi_1, \qquad \frac{\partial\varphi_2}{\partial\vec{v}_2}\sim\vec{k}\cdot(\vec{v}_2-\vec{u}). \tag{XI.206'}$$

Pe de altă parte, relațiile (XI.206') implică și anularea termenului de ciocnire din ecuația lui Landau și deci soluția este staționară. Din (XI.206') se deduce imediat

$$\varphi(\vec{v}) = A\exp\left[-\alpha(\vec{v}-\vec{u})^2\right]. \tag{XI.207}$$

Aceasta este cea mai generală soluție de echilibru a ecuației lui Landau. Trecînd la un nou sistem de referință cu o deplasare galileană cu viteza $-\vec{u}$ și folosind una din metodele anterioare pentru determinarea constantelor A și α, se poate aduce (XI.207) la forma maxwelliană

$$\varphi(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{XI.208}$$

și în cazul echilibrului sistemelor cu cuplaj slab (în particular, al plasmei).

Dacă sistemul e cu cuplaj slab și neomogen, folosim ecuația cinetică Vlasov-Landau (XI.103).

Contribuțiile la $\frac{\partial\mathscr{S}(X,t)}{\partial t}$ ale termenilor $\hat{C}_1 f$ și de cîmp efectiv au fost deja evaluate la studiul consecințelor ecuației Boltzmann. [Amintim că ultimul dă contribuție nulă iar contribuția primului se reduce cu unul din termenii care apare în

$$-\partial_{\vec{x}}\vec{\Phi} = -\partial_{\vec{x}}\vec{\Phi}_{\mathscr{S}} - \partial_{\vec{x}}\vec{\Phi}' \quad \text{(v. XI.159, 161))}.]$$

Contribuția termenului de ciocnire din (XI. 103) (v. (XI.120)) se scrie direct în analogie cu (XI.202)

$$\Sigma_{\mathscr{I}} = \frac{1}{2} 8\pi^4 m^{-2} k \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}_1)\, \delta(\vec{X} - \vec{r}_2) \times$$

$$\times \int d\vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{k})\, [f_1 f_2]^{-1} [\vec{k}\delta_{12} f_1 f_2]^2\, \delta(\vec{k} \cdot \vec{q}) \geqslant 0. \qquad \text{(XI.209)}$$

Parcurgînd aceleași raționamente care ne-au dus la (XI.207) obținem soluția de echilibru local (XI.200).

Reamintindu-ne rezultatele obținute pe parcursul acestui paragraf urmează să subliniem cîteva idei importante :

I. Interacția particulelor sistemului este o condiție necesară pentru evoluția termodinamică ireversibilă a acestuia. (Într-adevăr, termenii de ciocnire sînt nuli în absența interacțiilor și în sistem nu se poate crea entropie). Se pare că aceasta nu este și o condiție suficientă pentru asigurarea evoluției ireversibile. De exemplu, termenul de curgere în cîmp efectiv din ecuația lui Vlasov are contribuție nulă la $\Sigma_{\mathscr{I}}$. Acesta este un termen dedus totuși în cadrul unei anumite aproximații și este redus la forma termenului de cîmp exterior (deși conține neliniar forța f). Este greu să acceptăm totuși că plasma descrisă de ecuația lui Vlasov nu are o evoluție ireversibilă. De aceea, situîndu-ne la limitele teoriei expuse pentru a atinge evidențele faptelor, vom considera procesele ireversibile de două tipuri, într-unul intrînd și cele guvernate de ecuația lui Vlasov.

Ultimele vor intra în clasa proceselor cu o ireversibilitate numită de amestec în spațiul fazelor. În asemenea procese timpul real de relaxare depinde esențial de prepararea stării inițiale. Am putea spune că sistemul are o anumită memorie, amintindu-și în cursul evoluției de starea inițială. (Ordinul de mărime al timpului de relaxare depinde de asemenea de prepararea stării inițiale). Ca un bun exemplu de asemenea procese putem accepta evoluția fasciculelor relativ ordonate de particule care nu interacționează între ele, sub acțiunea ciocnirilor cu pereții. Omogenizarea în interiorul unui vas se produce cu un timp de relaxare care este foarte mare dacă viteza particulelor este mică și foarte mic dacă viteza lor e mare. Starea inițială ocupă un domeniu foarte mic în spațiul mic al fazelor dar evoluția sistemului implică o împrăștiere a punctelor reprezentative în acest spațiu. Cealaltă clasă de procese se referă la procesele numite disipative (într-o accepțiune mai largă a cuvîntului). Evoluția unor sisteme este hotărîtă atît de interacțiile particulelor lor între ele cît și de unele proprietăți globale care în ultimă instanță nu sînt controlate de interacțiile interne, cum ar fi densitatea și temperatura. Proprietățile interne ale sistemului hotărăsc ordinul de mărime al timpului de relaxare. Caracteristica proceselor de tip disipativ constă în independența timpului de relaxare de prepararea stării inițiale. În asemenea procese sistemele se manifestă ca fără memorie. Amintirea stării inițiale (și de fapt a oricărei stări) este distrusă repede de natura haotică a evenimentelor individuale, prezente într-un număr imens.

II. Spiritul în care am tratat pînă acum ecuațiile cinetice și în special ecuația lui Boltzmann pare depărtat de intențiile de abordare riguroasă și sistematică a rezolvării acestor ecuații cu condiții inițiale și la frontieră date. Ne-am referit mai ales la semnul contribuției, la sursa de entropie, a termenului de ciocnire și la soluția de echilibru.

De asemenea am presupus convergente integralele care apar (presupunînd o bună comportare asimptotică a funcției f) la orice moment. Asemenea proprietăți le considerăm plauzibile. Totuși riguros vorbind, satisfacerea unor condiții la un moment dat poate implica sau nu satisfacerea lor la alte momente, în funcție de natura soluției. Găsirea soluției ecuației cinetice este o problemă extraordinar de dificilă și modelele mai puțin triviale sînt studiate din acest punct de vedere numai cu metoda aproximative.

În 1957, Carleman a determinat soluția exactă a ecuației lui Boltzmann în cazul sistemelor omogene de sfere dure (cînd $\sigma_d(\chi, q) = \text{constant}$)

Din cauza simplificării modelului rezultatele nu au adus informații substanțiale, noi din punctul de vedere al comportării fizice a unui asemenea sistem.

Din păcate informațiile obținute cu ajutorul unor metode aproximative dar pentru modele mai complicate, mai apropiate de sistemele reale, pot fi cu greu depășite de informațiile obținute cu metodele exacte dar practicabile doar pentru modele foarte simple.

III. Deși procesul de realizare a echilibrului în spațiul vitezelor diferă mult de cel din spațiul configurațiilor din punctul de vedere al timpului de relaxare, soluția de echilibru a ecuației lui Boltzmann nu trebuie interpretată ca o exprimare a faptului că la început se instaurează distribuția locală Maxwell în spațiul vitezelor și apoi distribuția de echilibru (de exemplu (XI.188)) în spațiul obișnuit.

Cele două procese sînt puternic corelate, abaterea distribuției spațiale de la cea de echilibru împiedică realizarea deplină a distribuției Maxwell pentru viteze. Deducem însă din rezultatele anterioare că în absența anumitor perturbații evoluția distribuției vitezelor este local monotonă spre distribuția Maxwell, deși rearanjarea distribuției spațiale nu este monotonă și timpul ei de relaxare este mult mai mare decît cel al distribuției Maxwell.

O imagine mai detaliată a acestor procese implică o cunoaștere în aproximații mai bune a soluției ecuației cinetice.

XI.5. INVARIANȚI COLISONALI. ECUAȚIILE HIDRO(GAZO)—DINAMICII. MECANISMELE DE DISIPARE

Revenind la ecuațiile de bilanț pentru cîmpurile macroscopice $Y(\vec{X}, t)$ constatăm că primele devin mai simple dacă ultimele sînt construite cu ajutorul unor funcții $y(\vec{x})$, (XI.108) invariante la ciocnire, funcții ce se

numesc invarianți colisionali. Mai exact, vom identifica invarianții colisionali cu funcțiile dinamice uniparticulă $y(\vec{x}) = y(\vec{r}, \vec{v})$, care satisfac ecuația

$$\Sigma_Y^{(3)} \equiv \int d\vec{x} \cdot y(\vec{x}) K f(\vec{x}, t) \equiv 0 \qquad \text{(XI.210)}$$

ceea ce înseamnă că ele anulează identic termenul de ciocnire Σ_Y oricare ar fi forma funcției densitate uniparticulă c.

Invarianții de ciocnire sînt, evident, direct corelați cu invarianții dinamici clasici ai ciocnirii (integrale ale mișcării pentru sistemul izolat de particule, cum ar fi numărul de particule, impulsul total și energia totală). Totuși invarianța la ciocnire este o condiție mai tare decît conservarea dinamică : prima se referă la evenimente elementare, cerînd o definire a tuturor mărimilor cu care se construiește un invariant la ciocnire, în același punct al spațiului fizic $\vec{X}$, în timp ce a doua nu cere acest lucru. Este posibil (dacă ciocnirea nu este eveniment elementar) ca restricția anterioară (de aducere a tuturor mărimilor uniparticulă, la același punct $\vec{X}$) să elimine din clasa invarianților la ciocnire mărimi care de fapt se conservă dinamic. În acest caz, aceste mărimi nu se mai conservă local (din punctul de vedere al fizicii statistice) ci în medie.

În cazul ecuației Boltzmann, folosind prima exprimare (XI.165) a termenului de ciocnire, scriem (XI.210) astfel

$$K f(\vec{x}, t) \equiv \int d\vec{x}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2' \cdot y(\vec{x}_1) P(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) \cdot [f(\vec{r}, \vec{v}_1'; t) f(\vec{r}, \vec{v}_2'; t) -$$

$$- f(\vec{r}, \vec{v}_1; t) f(\vec{r}, \vec{v}_2; t] = \frac{1}{4} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_1' d\vec{x}_2' \cdot \Pi(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) \times$$

$$\times \delta(\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_1' - \vec{v}_2') \delta(v_1^2 + v_1^2 - v_1'^2 - v_2'^2) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1') \times$$

$$\times \delta(\vec{r}_1' - \vec{r}_2') [y(\vec{x}_1) + y(\vec{x}_2) - y(\vec{x}_1') - y(\vec{x}_2')] [f(\vec{x}_1'; t) f(\vec{x}_2'; t) -$$

$$- f(\vec{x}_1; t) f(\vec{x}_2; t)] \equiv 0 \qquad \text{(XI.211)}$$

unde Π este partea nesingulară a densității P a probabilității ciocnirii elastice $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ dintre două particule identice.

Ultima expresie din relația (XI.211) se construiește prin introducerea distribuțiilor δ și ținînd cont de proprietățile de simetrie ale lui P în raport cu permutarea particulelor din starea inițială, permutarea particulelor din starea finală și permutarea stărilor inițială și finală (v. XI.165). Anularea acestei expresii, oricare ar fi forma funcției f, este posibilă dacă și numai dacă

$$[y(\vec{x}_1) + y(\vec{x}_2) - y(\vec{x}_1') - y(\vec{x}_2')] = 0 \qquad \text{(XI.212)}$$

30 — c. 297

ținînd cont și de efectele distribuțiilor

$$\delta(\vec{v}_1+\vec{v}_2-\vec{v}_1'-\vec{v}_2')\cdot\delta(v_1^2+v_2^2-v_1'^2-v_2'^2)\times$$

$$\times\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\cdot\delta(\vec{r}_2-\vec{r}_1')\cdot\delta(\vec{r}_1'-\vec{r}_2') \qquad \text{(XI.213)}$$

Pentru a determina soluția cea mai generală a ecuației (XI.211), vom introduce funcțiile $\psi(\vec{v})$ (sugerate de ecuația (XI.212)) cu proprietatea

$$\psi(\vec{v}_1)+\psi(\vec{v}_2)=\text{const.} \qquad \text{(XI.214)}$$

dacă vîrfurile vectorilor $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$ sînt puncte diametral opuse pe aceeași sferă din spațiul vitezelor. (Constanta din (XI.214) poate depinde de sfera considerată.) Funcțiile ψ cu această proprietate vor fi numite funcții polare [1]). Observăm că (XI.214) este condiția necesară și suficientă pentru realizarea egalității (XI.212) deoarece (v. figura XI.1) prin ciocnire elastică modulul vectorului viteză relativă nu se schimbă $|\vec{g}|=|\vec{g}'|$ astfel că vîrfurile vectorilor viteză $\vec{v}_1$ și $\vec{v}_2$ situate la capetele vectorului $\vec{g}$ și vîrfurile vectorilor $\vec{v}_1'$ și $\vec{v}_2'$ situate la capetele lui $\vec{g}'$ sînt situate pe sfera (desenată în figura XI.1) de diametru $|\vec{g}|$. Ținînd cont de prezența distribuțiilor (XI.213 și 211) se deduce simplu că următoarele funcții

$$\alpha(\vec{r})\,;\ \vec{v}\cdot\vec{\beta}(\vec{r})\,;\ v^2\gamma(\vec{r}) \qquad \text{(XI.215)}$$

sînt soluții ale ecuațiilor (XI.212 și 214). Se poate arăta că soluția cea mai generală a acestor ecuații este de forma

$$\psi(\vec{v})=\alpha(\vec{r})+\vec{v}\cdot\beta(\vec{r})+v^2\gamma(\vec{r}) \qquad \text{(XI.215')}$$

care este de fapt o combinație liniară a următorilor cinci invarianți la ciocnire

$$\varphi_0=1.\quad \psi_1=v_x\,;\quad \psi_2=v_y\,;\quad \psi_3=v_z,\quad \psi_4=v^2. \qquad \text{(XI.216)}$$

Pentru a arăta că (XI.215') este cea mai generală exprimare a funcțiilor polare Grand a demonstrat că două funcții polare sînt identice dacă iau valori egale în punctele

$$\vec{v}=(0,0,0)\,;(1,0,0)\,;(0,1,0)\,;(0,0,1)\,;(-1,0,0) \qquad \text{(XI.217)}$$

din spațiul vitezelor. Într-adevăr, se poate arăta că o funcție polară care se anulează în toate punctele (XI.217) este identic nulă. Considerînd, pentru simplitate, un spațiu al vitezelor bidimensional, cerem anularea unei funcții polare în punctele A, B, C, D definite prin coordonatele

$$\vec{v}\equiv(v_x,v_y)=(0,0)\,;(1,0)\,;(0,1)\,;(-1,0)$$

[1]) Denumirea este pur convențională.

și deducem, pe baza definiției acestei funcții, că se anulează în toate punctele rețelei pătratice cu laturile egale cu unitatea (v. figura XI. 5, α). Într-adevăr, urmărind în figura XI.5 perechile de puncte diametral opuse și știind că

$$\psi(A) = \psi(B) = \psi(C) = \psi(D) = 0$$

se obține succesiv

$$\psi(A) + \psi(E) = \psi(B) + \psi(C) = 0 \to \psi(E) = 0$$

$$\cdots\psi(F) = 0$$

$$\psi(D) + \psi(B) = \psi(C) + \psi(G) = 0 \to \psi(G) = 0$$

$$\cdots\psi(H) = 0$$

$$\cdots\psi(I) = 0$$

ș.a.m.d.

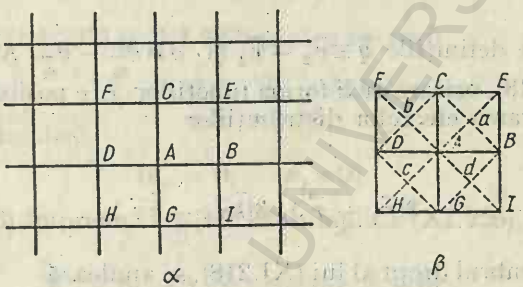


Fig. XI.5

Relația din figura XI.5, β este o rafinare a rețelei din figura XI.5, α. Examinînd ecuațiile de tip (XI.5) scrise pentru perechile de puncte diametral opuse $(A, C; a, b)$; $(A, D; b, c)$; $(B, A; a, d)$; $(A, G; d, c)$; $(a, c; b, d)$ se deduce

$$\psi(a) = \psi(b) = \psi(c) = \psi(d) = 0.$$

Rafinarea ultimei rețele poate fi realizată în aceeași manieră, ș.a.m.d. și se deduce că $\psi(\vec{v})$ este o funcție identic nulă, deoarece este continuă și se anulează pe o mulțime densă în spațiul vitezelor. Generalizarea metodei la un spațiu tridimensional este directă.

Cum orice funcție polară poate fi acoperită în punctele (XI.217) de o funcție de forma (XI.215′) rezultă că (XI.215′) este cea mai generală exprimare a invarianților colisionali ai ecuației lui Landau-Vlasov. O asemenea concluzie nu este evidentă, deoarece trecerea de la ecuația lui Boltzmann la ecuația Landau-Vlasov s-a făcut folosind noi aproximații.

Folosind exprimarea (XI.99) a termenului de ciocnire din ecuația lui Landau-Vlasov și ținînd cont de simetria integralei în raport cu permutarea

$\vec{x}_1 \to \vec{x}_2$ și efectuînd o integrare prin părți, se deduce următoarea ecuație satisfăcută de invariantul colisional $y(\vec{x},\ t)$

$$\Sigma_1^{(3)} = 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \int d\vec{k} \cdot y(\vec{x}_1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\tilde{V}^2(\vec{k})k \cdot \partial_{12}\delta(\vec{k}\cdot\vec{q}) \times$$

$$\times k \cdot \partial_{12} f(\vec{x}_1, t) f(\vec{x}_2, t) = \frac{1}{2} 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \int d\vec{k} \cdot [y(\vec{x}_1) +$$

$$+ y(\vec{x}_2)]\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\tilde{V}^2(\vec{k})k \cdot \partial_{12}\delta(\vec{k}\cdot\vec{q}) \times k \cdot \partial_{12} f(\vec{x}_1, t) f(\vec{x}_2, t) =$$

$$= -\frac{1}{2} 8\pi^4 m^{-2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \int d\vec{k} \cdot \tilde{V}^2(\vec{k})\{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\delta(\vec{k}\cdot\vec{v}_2 - \vec{k}\cdot\vec{v}_1)k \times$$

$$\times [\partial_1 y(\vec{x}_1) + \partial_2 y(\vec{x}_2)]\}\vec{k} \cdot \partial_{12} f(\vec{x}_1, t) f(\vec{x}_2, t) = 0. \qquad \text{(XI.218)}$$

S-a ținut cont de definițiile $\vec{q} \equiv \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ și $\partial \equiv \partial_{\vec{v}_1} - \partial_{\vec{v}_2}$. Anularea identică a expresiei (XI.218), oricare ar fi forma funcțiilor f, e posibilă dacă și numai dacă, cu considerarea efectelor distribuțiilor

$$\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \delta(\vec{k}\vec{v}_2 - \vec{k}\vec{v}_1), \qquad \text{(XI.219)}$$

paranteza din membrul drept al lui (XI.218), se anulează

$$\vec{k} \cdot \partial_{\vec{v}_1} y(\vec{r}_1, \vec{v}_1) - \vec{k} \cdot \partial_{\vec{v}_2} y(\vec{r}_2, \vec{v}_2) = 0. \qquad \text{(XI.220)}$$

Ecuația (XI.220) admite ca soluții funcțiile (XI.215), așa cum se poate verifica direct (ținînd cont de distribuțiile δ din fața parantezei). Funcțiile de poziție α, β și γ sînt arbitrare.

Se poate arăta că funcțiile (XI.215) sînt singurii invarianți colisionali independenți și deci cea mai generală formă a invarianților colisonali (pentru termenul de ciocnire din ecuația Landau-Vlasov) este dată de (XI.215')[1]).

Observăm că funcția $\psi(\vec{v})$ este un invariant colisional dacă și numai dacă

$$\vec{k}\partial_{\vec{v}_1} \psi(\vec{v}_1) = \vec{k}\partial_{\vec{v}_2} \psi(\vec{v}_2)] \qquad \text{(XI.221)}$$

cu condiția să fie satisfăcută și relația

$$\vec{k} \cdot \vec{v}_1 = \vec{k} \cdot \vec{v}_2 \qquad \text{(XI.222)}$$

[1] Demonstrația a fost dată Résibois și e reprodusă în ref. [9].

Pentru simplitate considerăm din nou cazul bidimensional. Vectorii $\vec{V}(\vec{v})$ (nu neapărat gradienți ai unui cîmp scalar definit pe spațiul vitezelor) cu proprietatea

$$\vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{v}_1) = \vec{k} \cdot \vec{V}(\vec{v}_2) \tag{XI.223}$$

dacă e verificată relația (XI.13), au următoarea proprietate

P1. Dacă

$$V_x(0, 0) = 0\,;\; V_x(1, 0) = 0\,;\; V_y(0, 0) = 0 \tag{XI.224}$$

atunci, pentru orice v,

$$\vec{V}(\vec{v}) = \vec{V}(v_x, v_y) = 0. \tag{XI.225}$$

Arătăm întîi că din (XI.224) rezultă

$$V_y(1, 0) = 0. \tag{XI.226}$$

Pentru aceasta, în (XI.222) și (XI.223) se aleg vectorii

$$\vec{v}_1 = (0, 0),\ \vec{v}_2 = (1,0). \tag{XI.227}$$

Relația (XI.222) implică

$$\{k_x = 0, \qquad k_y \neq 0\}$$

iar relația (XI.223) împreună cu (XI.224) implică (XI.226). Alegînd acum

$$\vec{v}_1 = (v_x, v_y)\ (v_x \text{ arbitrar},\ v_y \neq 0) \tag{XI.228}$$

$$\vec{v}_2 = (0,0) \tag{XI.228'}$$

din (XI.222) se deduce

$$k_y = -\frac{v_x}{v_y} k_x \tag{XI.229}$$

și apoi, folosind (XI.224), din (XI.223) se obține

$$k_x \left\{ V_x(v_x, v_y) - \frac{v_x}{v_y} V_y(v_x, v_y) \right\}. \tag{XI.230}$$

Alegînd $\vec{v}_1$ ca în (XI.228) și $\vec{v}_2$ ca în (XI.227), se obține analog

$$k_x \left\{ V_x(v_x, v_y) - \frac{v_x - 1}{v_y} V_x(v_x, v_y) \right\} = 0. \tag{XI.231}$$

Ecuațiile (XI.230și 231) implică

$$V_x(v_x, v_y) = 0,\ V_y(v_x, v_y) = 0 \qquad (v_y \neq 0). \tag{XI.232}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mai rămîne să arătăm că

$$V(v_x, 0) = 0 \quad \text{pentru orice } v_x. \tag{XI.233}$$

Procedăm ca mai înainte făcînd însă, succesiv, alegerile

$$\vec{v}_1 = (v_x, 0), \quad \vec{v}_2 = (0, 1) \tag{XI.234}$$

$$\vec{v}_1 = (v_x, 0), \quad \vec{v}_2 = (1, 1)$$

și ținînd cont că $\vec{V}(0, 1) = \vec{V}(1, 1) = 0$ (v. (XI.232)) se obține (XI.233) Ultimele două relații demonstrează P1.

Proprietatea P1 implică unicitatea și deci generalitatea descompunerii (XI.215′) a oricărui invariant colisional al ecuației Landau-Vlasov. Într-adevăr, $\partial_{\vec{v}} \psi(\vec{v})$ cu $\psi(\vec{v})$ dat de (XI.215′) satisface (XI.223) (dacă e satisfăcută (XI.222)); dar în acest caz $\partial_{\vec{v}} \psi(\vec{v})$ este de forma

$$\partial_{\vec{v}} \psi(v) = \vec{\beta}(\vec{r}) + 2\gamma(\vec{r}) \cdot \vec{v} \tag{XI.235}.$$

astfel că se pot alege totdeauna celei trei „constante" β_x, β_y și γ, astfel ca pentru orice vector $\vec{V}(\vec{v})$ (care satisface (XI.223) cînd e satisfăcută (XI.222)) vectorul $\partial_{\vec{v}} \psi(\vec{v}) - \vec{V}(\vec{v})$ să satisfacă relațiile (XI.224). Dar atunci rezultă, pe baza lui Pl, că

$$\partial_{\vec{v}} \psi(\vec{v}) = \vec{V}(\vec{v})$$

deci (XI.235) este forma cea mai generală a vectorilor $\vec{V}(\vec{v})$ care au proprietatea (XI.223) cînd (XI.222) este satisfăcută.

Dacă cîmpul $Y(\vec{X}, t)$, (XI.109), este definit cu ajutorul unor variabile dinamice localizate, (XI.108), în care $\tilde{y}(\vec{r}, \vec{v})$ sînt invariați colisionali, atunci prin definiție termenul de ciocnire (XI.120), din intensitatea sursei pentru mărimea Y, se anulează și ecuația hidrodinamică (XI.114) de bilanț local capătă forma

$$\frac{\partial Y(\vec{X}, t)}{\partial t} = -\partial_{\vec{X}} \vec{\Phi}_Y(\vec{X}, t) + \sum_Y^{(1)} + \sum_Y^{(2)} \tag{XI.236}$$

unde (v. (XI.115, 116 și 118)

$$\vec{\Phi}_Y(\vec{X}, t) \equiv \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v}\, \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v})\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) =$$

$$= \int d\vec{v} \cdot \vec{v} \cdot \tilde{y}(\vec{X}, \vec{v})\, f(\vec{X}, \vec{v}, t) = n(\vec{X}, t) \cdot \overline{\vec{v} \cdot \tilde{y}(\vec{X}, t)}^{\,1)}; \tag{XI.237}$$

---

[2]) Pentru comoditate, aici vom nota media locală a oricărei mărimi z, cu z. Pentru ultima egalitate (XI.237), v. relațiile (XI.242 și 242′).

$$\sum_Y^{(1)}(X, t) \equiv \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v} \cdot [\partial_{\vec{r}} \tilde{y}(\vec{r}, \vec{v})]\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{(XI.238)}$$

$$\sum_Y^{(2)}(\vec{X}, t) \equiv \vec{a} \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, [\partial_{\vec{v}} \tilde{y}(\vec{r}\, \vec{v})]\, f(\vec{r}, \vec{v}, t). \quad \text{(XI.239)}$$

Densitatea $n(\vec{X}, t)$ de particule din punctul $\vec{X}$ al spațiului fizic, la momentul t se definește, evident prin relația

$$n(\vec{X}, t) \equiv \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int d\vec{v} \cdot f(\vec{X}, \vec{v}, t) \quad \text{(XI.240)}$$

iar media locală în punctul $\vec{X}$ la momentul t a oricărei mărimi uniparticulă localizate

$$z(\vec{r}, \vec{v}\,; \vec{X}) = \delta(\vec{r} - \vec{X})\, \tilde{z}(\vec{r}, \vec{v}) \quad \text{(XI.241)}$$

se exprimă, cu ajutorul densității uniparticulă, în modul cunoscut

$$\frac{Z(\vec{X}, t)}{n(X, t)} = \frac{\int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{r} - \vec{X})\, \tilde{z}(\vec{r}, \vec{v})\, f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, f(\vec{r}, \vec{v}, t)} =$$

$$= \frac{\int d\vec{v} \cdot \tilde{z}(\vec{X}, \vec{v})\, f(\vec{X}, \vec{v}, t)}{\int d\vec{v} \cdot f(\vec{X}, \vec{v}, t)} \equiv \bar{\tilde{z}}(\vec{X}, t) \quad \text{(XI.242)}$$

astfel că

$$Z(\vec{X}, t) = n(\vec{X}, t) \cdot \bar{\tilde{z}}(\vec{X}, t). \quad \text{(XI.242')}$$

Ținînd cont de expresiile (XI.237—242'), alegerilor care urmează (pentru invariații colisionali) li se asociază următoarele ecuații de bilanț de tip (XI.236):

I. $\tilde{y}(\vec{r}, \vec{v}) = m$

$Y(\vec{X}, t) = mn(\vec{X}, t) = \rho(\vec{X}, t)$ = densitatea de masă în punctul $\vec{X}$ la momentul t;

$$\frac{\partial \rho(\vec{X}, t)}{\partial t} = -\partial_{\vec{X}} \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v}\, m\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) = -\partial_{\vec{X}} [n(\vec{X}, t) \times$$

$$\times \overline{m\vec{v}}(\vec{X}, t)] = -\partial_{\vec{X}} [\rho(\vec{X}, t) \cdot \vec{u}(\vec{X}, t)] \quad \text{(XI.236 I)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$\vec{u}(\vec{X}, t) \equiv \overline{\vec{v}(\vec{X}, t)} = \frac{\int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, f(\vec{r}, \vec{v}, t)} = \frac{\int d\vec{v} \cdot \vec{v} f(\vec{x}, \vec{v}, t)}{\int d\vec{v} \cdot f(\vec{X}, \vec{v}, t)} \tag{XI.242 1}$$

este media locală a lui v, adică viteza locală de transport, macroscopică, de convecție. Atunci

$$\rho(\vec{X}, t)\, \vec{u}(\vec{X}, t)$$

este densitatea curentului de masă în punctul $\vec{X}$ la momentul t și ecuația (XI.236I) este ecuația hidro(gazo) dinamică de continuitate.

II. $\underline{\psi(\vec{r}, \vec{v}) \equiv m v_\beta ;\ (\beta = x, y, z)}$

$$Y(\vec{X}, t) = n(\vec{X}, t) \cdot \overline{m v_\beta}(\vec{X}, t) = \rho(\vec{X}, t) \cdot u_\beta(\vec{X}, t) = \tag{XI.243II}$$

$$= \text{componenta } \beta \text{ a densității curentului de impuls}$$

$$\frac{\partial [\rho(\vec{X}, t)\, u_\beta(\vec{X}, t)]}{\partial t} = -\partial_{\vec{X}} \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r})\, \vec{v}\, \vec{v}_\beta\, m\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) +$$

$$+ \vec{a} \cdot \int d\vec{r}\, d\vec{v} \cdot \delta(\vec{X} - \vec{r}) [\partial_{\vec{v}} (m v_\beta)]\, f(\vec{r}, \vec{v}, t) =$$

$$= -\partial_{\vec{X}} [\rho(\vec{X}, t) \cdot \overline{\vec{v}\, v_\beta}] + a_\beta \rho(\vec{X}, t) =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial X_\alpha} [\rho(\vec{X}, t) \cdot \overline{v_\alpha v_\beta}] + f_\beta(\vec{X}, t). \tag{XI.236II}$$

Ecuațiile hidrodinamice obținute descriu variația componentelor densității de impuls a mișcării locale a fluidului $f_\beta(X, t)$ este forța care acționează asupra unității de volum a fluidului iar semnificația primului termen din (XI.236II) va fi dată mai tîrziu.

III. $\underline{\psi(\vec{r}, \vec{v}) \equiv \frac{1}{2} m v^2}$

$$Y(\vec{X}, t) = n(\vec{X}, t) \cdot \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2}(\vec{X}, t) = \frac{1}{2} \rho(\vec{X}, t)\, \overline{v^2} \tag{XI.243 III}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\rho(\vec{X},t)\,\overline{v^2}\right] = -\,\partial_{\vec{X}}\int d\vec{r}\,d\vec{v}\cdot\delta(\vec{X}-\vec{r})\,\vec{v}\cdot v^2 m\cdot\frac{1}{2}f(\vec{r},\vec{v},t) +$$

$$+\,\vec{a}\int d\vec{r}\,d\vec{v}\cdot\delta(\vec{X}-\vec{r})\left[\partial_{\vec{v}}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\right]f(\vec{r},\vec{v},t) =$$

$$= -\,\partial_{\vec{X}}\left[\rho(\vec{X},t)\cdot\frac{1}{2}\overline{\vec{v}\,v^2}\right] + \vec{a}\cdot\rho(\vec{X},t)\cdot\vec{u}. \qquad \text{(XI.236 III)}$$

Ecuația hidrodinamică (XI.236III) descrie variația densității de energie a mișcării locale a fluidului.

Ecuațiile (XI.236 I, II, III) sînt ecuațiile fundamentale ale dinamicii fluidelor. Ele se referă mai ales la gaze (pentru care aproximațiile cinetice sînt proprii) dar descriu cu o bună aproximație și comportarea lichidelor și, cu precizările corespunzătoare, descriu și proprietățile plasmei neutre.

Ecuația (XI.236I) așa cum am prevăzut este ecuația de continuitate și descrie conservarea locală a masei. Ea este formulată cu ajutorul vitezei convective locale $\vec{u}(\vec{X},t)$. O consecință importantă a ecuației de continuitate se obține introducînd-o în definiția derivatei temporale totale a unui cîmp $Y(\vec{X},t)$ care variază în timp atît local (într-un punct fixat) cît și datorită variației în timp a coordonatelor X_α

$$\frac{\partial Y}{\partial t}+\frac{\partial Y}{\partial X_\alpha}\cdot\frac{dX_\alpha}{dt}=\frac{\partial Y}{\partial t}+\frac{\partial Y}{\partial X_\alpha}\cdot u_\alpha .$$

Înmulțind ambii membrii cu densitatea ρ și reexprimînd apoi membrul drept ca

$$\frac{\partial}{\partial t}(dY)+\frac{\partial}{\partial X_\alpha}(\rho Y u_\alpha)-Y\left[\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial X_\alpha}(\rho u_\alpha)\right]$$

pe baza ecuației de continuitate se deduce relația

$$\rho\left(\frac{\partial Y}{\partial t}+\frac{\partial Y}{\partial X_\alpha}u_\alpha\right)=\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y)+\frac{\partial}{\partial X}(\rho Y u_\alpha) \qquad \text{(XI.236a)}$$

care arată că densitatea de masă se poate factoriza în raport cu operatorul de derivarea temporală totală a mărimii Y sau se poate introduce după acest operator. (Ea este analogul relației $m\frac{d}{dt}\cdots=\frac{d}{dt}m\cdots$ din mecanica newtoniană a particulelor cu masa constantă în timp.)

Semnificațiile macroscopică și microscopică ale celorlalte două ecuații devin mai clare dacă se separă cei doi termeni ai vitezei $\vec{v}$: viteza convectivă $\vec{u} \equiv \vec{v}$ și viteza termică $\vec{c}$ definită ca

$$\vec{c} \equiv \vec{v} - \vec{u} \tag{XI.244}$$

$$(\overline{\vec{c}} = 0).$$

În ecuația (XI.237II) vom face substituția

$$\overline{v_\alpha v_\beta} = \overline{(u_\alpha + c_\alpha)(u_\beta + c_\beta)} = u_\alpha u_\beta + \overline{c_\alpha c_\beta} \tag{2I.245}$$

iar în ecuația (XI.236III), substituțiile

$$\frac{1}{2}\rho\overline{v^2 v_\beta} = \frac{1}{2}\rho\overline{(u^2 + c^2 + 2u_\gamma c_\gamma)(u_\beta + c_\beta)} = \frac{1}{2}\rho(u^2 + \overline{c^2})\,u_\beta +$$

$$+\frac{1}{2}\rho(\overline{c^2 c_\beta} + 2u_\gamma \overline{c_\beta c_\gamma}) \tag{XI.246}$$

$$\frac{1}{2} d\cdot\overline{v^2} = \frac{1}{2} d\cdot u^2 + \frac{1}{2} d\cdot\overline{c^2} \tag{XI.247}$$

apoi vom introduce notațiile

$$d\overline{c_\alpha c_\beta} = P\cdot\delta_{\alpha\beta} - \Pi_{\alpha\beta} \equiv \mathscr{P}_{\alpha\beta} \tag{XI.248}$$

$$\frac{1}{2} d\,\overline{c^2 c} = L_\alpha \tag{XI.249}$$

unde P este un tensor evident, iar P este presiunea sistemului ideal (calculată fără contribuția energiilor de interacție moleculară). Deoarece la echilibru se instaurează o distribuție Maxwell pentru care f_{ech} depinde numai de c^2 rezultă că

$$(L_\alpha)_{ech} = (\Pi_{\alpha\beta})_{ech} = 0 \tag{XI.250}$$

deoarece mediile

$$d\cdot\overline{c_\alpha c_\beta} = \int f_{ech}\,(c^2)\,c_\alpha c_\beta\,\mathrm{d}\vec{c} = \frac{1}{3} d\,\overline{c^2}\,\delta_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} \tag{XI.251}$$

$$d\cdot\overline{c^2 c_\beta} = \int f_{ech}\,(c^2)\,c^2 c_\alpha\,\mathrm{d}^3\vec{c} = 0 \tag{XI.251}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se anulează (prima pentru $\alpha \neq \beta$), ca integrale ale unor funcții impare. Pentru $\alpha = \beta$ din (XI.248 și 251) se deduce de asemenea $\Pi_{\alpha\alpha} = 0$. Semnificația mărimilor $\Pi_{\alpha\beta}$ și L_α va deveni clară puțin mai tîrziu. Luînd semisuma tensorilor din (XI.248) se obține

$$\frac{1}{2}\rho\overline{c^2} = \widetilde{U} = \frac{3}{2}P - \frac{1}{2}\operatorname{Tr}\Pi \qquad \text{(XI.253)}$$

unde $\widetilde{U}$ este densitatea de energie a mișcării termice. Cu aceste notații, (XI.245, 246 și 24ε) se rescriu astfel

$$\rho\overline{v_\alpha v_\beta} = \rho u_\alpha u_\beta + P\delta_{\alpha\beta} - \Pi_{\alpha\beta} \qquad \text{(XI.245')}$$

$$\frac{1}{2}d\cdot\overline{v^2 v_\beta} = \frac{1}{2}\rho u^2 u_\beta + \widetilde{U}u_\beta + L_\beta + Pu_\beta - \Pi_{\beta\delta}u_\delta \qquad \text{(XI.246')}$$

$$\frac{1}{2}\rho\overline{v^2} = \frac{1}{2}\rho u^2 + \widetilde{U}. \qquad \text{(XI.254)}$$

Introducînd ultimele exprimări în ecuațiile (XI.236II, III) se obțin ecuațiile

$$\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X_\alpha} = f_\beta - \frac{\partial P}{\partial X_\alpha} + \frac{\partial\Pi_{\beta\alpha}}{\partial X_\alpha} \qquad \text{(XI.236II')}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho u^2\right) + \frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(\frac{1}{2}\rho u u_\alpha\right)\right] + \left[\frac{\partial\widetilde{U}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X_\alpha}(\widetilde{U}u_\alpha)\right] = \qquad \text{(XI.236III')}$$

$$= f_\delta u_\delta \frac{\partial}{\partial X_\alpha}(L_\alpha \Pi_{\alpha\delta} u_\delta) - \frac{\partial(Pu_\alpha)}{\partial X_\alpha}.$$

Ecuația (236II') este de fapt forma locală a ecuației fundamentale a mecanici newtoniene pentru unitatea de volum. Integrînd în raport cu X ambii membri ai ecuației pe un volum fixat V mărginit de suprafața σ_V și folosind teorema lui Gauss deducem următoarea formă integrală a ecuației dinamice

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho u_\beta \, dV + \int_{\sigma_V} \rho u_\beta u_\alpha \, d\sigma_\alpha = \int_V f_\beta \, d\vec{r} + \int_{\sigma_V} (\Pi_{\beta\alpha} - P\delta_{\beta\alpha}) \, d\sigma_\alpha. \qquad \text{(XI.236II'')}$$

Primul termen din membrul stîng este variația în unitatea de timp a componentei β a impulsului volumului V, variație produsă de schimbarea în timp a densității de impuls în diferitele puncte fixate ale volumului V. Al doilea termen din membrul stîng este curentul componentei β a impulsului σ_V

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(impulsul transport prin σ_V în unitatea de timp prin mișcarea particulelor de fluid). Global, membrul stîng al ecuației (XI.236II'') reprezintă variația componentei β a impulsului din volumul V, în unitatea de timp, astfel că membrul drept trebuie să reprezintă componenta β a rezultantei forțelor care acționează asupra volumului V de fluid, separat de restul fluidului.

Într-adevăr, primul termen din membrul drept este rezultanta forțelor exterioare. Al doilea termen reprezintă o forță care-și aduce contribuția numai pe suprafața domeniului separat : $(\Pi_{\beta\alpha} - P\delta_{\beta\alpha})\, d\sigma_\alpha (\beta = x, y, z)$ sînt componentele forței care acționează asupra elementului de suprafață $d\vec{\sigma} = \vec{n}\, d\sigma$ în stare de neechilibru. La echilibru $\Pi_{\alpha\beta} = 0$ și această forță devine perpendiculară pe elementul de suprafață $d\sigma$ și egală cu $-Pd\sigma$. (Se observă că pentru această forță se obțin componentele $df_\beta = -Pd\sigma_\beta$, deci $\vec{df} = -Pd\sigma \cdot \vec{n}$). În starea de neechilibru apare forța suplimentară $\vec{df}$ cu componentele β egale cu

$$df_\beta = \Pi_{\beta\alpha}\, d\sigma_\alpha. \tag{XI.255}$$

Această forță are și componente tangențiale la elementul de suprafață și componente normale pe elementul de suprafață.

Vom descompune această forță, descompunînd tensorul $\Pi_{\alpha\beta}$ astfel

$$\Pi_{\beta\alpha} = \left(\Pi_{\beta\alpha} - \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\,\mathrm{Tr}\,\Pi\right) + \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\,\mathrm{Tr}\,\Pi \equiv \Pi'_{\beta\alpha} + \Pi''_{\beta\alpha} \tag{XI.256}$$

unde

$$\Pi'_{\beta\alpha} \equiv \Pi_{\beta\alpha} - \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\,\mathrm{Tr}\,\Pi \tag{XI.257}$$

sînt componentele unui tensor cu urma nulă, iar

$$\Pi''_{\beta\alpha} \equiv \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\,\mathrm{Tr}\,\Pi \equiv N \cdot \delta_{\beta\alpha}. \tag{XI.258}$$

Forța cu componentele β

$$df' \equiv \Pi'_{\beta\alpha}\, d\sigma_\alpha \tag{XI.259}$$

reprezintă o forță de vîscozitate, tangentă (în medie) la elementul de suprafață. Într-adevăr,

$$\overline{\vec{df'} \cdot \vec{n}} = \overline{df'_\beta \cdot n_\beta} = \left(\Pi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\,\mathrm{Tr}\Pi\right) \cdot \overline{n_\beta\, n_\alpha}\, d\sigma =$$

$$= \left(\Pi_{\beta\alpha} - \frac{1}{3}\,\delta_{\alpha\beta}\,\mathrm{Tr}\,\Pi\right) \cdot \frac{1}{3}\,\delta_{\beta\alpha}\, d\sigma = 0 \tag{XI.260}$$

unde media se efectuează după toate orientările posibile ale normalei n la elementul $d\sigma$ și deci

$$\overline{n_\beta n_\alpha} = \frac{1}{3}\delta_{\beta\alpha}. \qquad \text{(XI.261)}$$

Termenul tangențial cu componentele

$$df''_\beta \equiv \Pi''_{\beta\alpha}\, d\sigma_\alpha = N d\sigma_\beta \qquad \text{(XI.262)}$$

corespunde presiunii suplimentare de neechilibru

$$\Delta p \equiv N = \frac{1}{3}\,\mathrm{Tr}\,\Pi. \qquad \text{(XI.263)}$$

În acest mod devine clară și semnificația tensorului Π. În starea de echilibru ($\Pi_{\beta\alpha} = 0$) ecuația (XI.236II') devine ecuația hidrodinamică a lui Euler pentru fluidul compresibil (în general) sau incompresibil (dacă alături de ecuația de continuitate generală

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial X_\alpha}(\rho u_\alpha) = 0 \qquad \text{(XI.236I')}$$

apar condițiile

$$\rho = \text{constant}, \quad \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha} = \nabla \vec{u} = 0.) \qquad \text{(XI.264)}$$

În cazul plasmei neutre densitatea de forță se exprimă astfel

$$f_\beta = -en E_\beta = -\frac{e}{m}\rho E_\beta = +\frac{\rho}{m}\frac{\partial \Phi}{\partial X_\beta} \qquad \text{(XI.265)}$$

cu ajutorul cîmpului efectiv (mediu) $\vec{E}$ al lui Vlasov determinat de ecuația Poisson (v. XI.100, 101, 104))

$$\partial_{\vec{X}} \vec{E} = \frac{4\pi e}{m}\,[\rho(X;\, t) - \rho_0] \qquad \text{(XI.266)}$$

cu ρ_0 densitatea masică medie, de data aceasta.

În stare de neechilibru, în ecuația (XI.236II') trebuie să considerăm forțele de vîscozitate. Un prim pas spre închiderea acestei ecuații constă în introducerea unor aproximații fenomenologice. Fluidul considerat este

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acum descris cu ajutorul mărimilor ρ, $\vec{u}$ și T și încercăm o aproximare a celorlalte prin acestea.

Se știe că frecarea unor straturi vecine de fluid apare dacă vitezele mișcării lor macroscopice sînt diferite. Aceasta înseamnă că într-o primă aproximație componentele tensorului Π trebuie să fie proporționale cu gradienții proiecțiilor vitezei. Simetria tensorului Π ne ajută la precizarea acestor aproximații. În cazul unui fluid izotrop unicomponent, Π fiind un tensor de ordinul doi, poate depinde într-adevăr (în prima aproximație) numai liniar de acești gradienți. În acest fel, ținînd cont și de simetria tensorului Π, rezultă următoarea reprezentare aproximativă a tensorului Π' cu urma nulă

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \eta \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_\gamma}{\partial X_\gamma} \delta_{\alpha\beta} \right) \tag{XI.267}$$

și următoarea reprezentare aproximativă a tensorului diagonal Π''

$$\Pi''_{\alpha\beta} = \zeta \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} \delta_{\alpha\beta}. \tag{XI.268}$$

Coeficientul η se numește coeficient de vîscozitate de alunecare, iar ζ — coeficientul volumic de vîscozitate.

Substituind (XI.267 și 268) în (XI.236II') după separarea

$$\Pi = \Pi' + \Pi''$$

se obține următoarea ecuație pentru fluidul compresibil și vîscos

$$\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X_\alpha} (\rho u_\beta u_\alpha) + \frac{\partial P}{\partial X_\beta} - \eta \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial X_\alpha \partial X_\alpha} - \tag{XI.269}$$

$$- \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} = f_\beta$$

și următoarea ecuație

$$\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial X_\alpha} (\rho u_\beta u_\alpha) + \frac{\partial P}{\partial X_\beta} - \eta \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial X_\alpha \partial X_\alpha} = f \tag{XI.270}$$

pentru fluidul vîscos și incompresibil.

Ecuațiile (XI.269—270) se numesc ecuațiile Navier-Stokes. Examinînd ecuațiile pentru densitatea de impuls al mișcării macroscopice locale (convective) se deduc astfel următoarele concluzii importante: la echilibru (termodinamic) toate fluidele clasice sînt descrise de ecuații în care lipsesc

termenii de vîscozitate, adică sînt fluide nevîscoase indiferent dacă sînt compresibile sau nu, adică facă $\partial u_\alpha / \partial X_\alpha$ este nul sau nu, iar în stările de neechilibru toate fluidele sînt vîscoase, deoarece neanularea tensorului II conduce atît la apariția unei presiuni suplimentare cît și la apariția forțelor de vîscozitate tangențiale.

Să analizăm acum ecuația (XI.236 III') care descrie variația în timp a densității de energie a mișcării locale convectivă și termică, adică este o formă locală a legii variației acestor energii ale fluidului. O formă integrală a acestei legi se obține ca mai înainte, integrînd ambii membri ai ecuației (XI.236III') în raport cu variabilele $\vec{X}$, pe un domeniu fixat al spațiului fizic, cu volumul V și mărginit de suprafața σ_V și folosind teorema lui Green. Se obține

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \left(\frac{1}{2}\rho u^2 + \tilde{U}\right)\mathrm{d}\vec{X} + \int_{\sigma_V}\left(\frac{1}{2}\rho u^2 + \tilde{U}\right)u_\alpha \,\mathrm{d}\sigma_\alpha =$$

$$= \int_V f_\gamma u_\gamma \mathrm{d}\vec{X} + \int_{\sigma_V}(\Pi_{\alpha\gamma} - P\delta_{\alpha\gamma})\, u_\gamma \,\mathrm{d}\sigma_\alpha - \int_{\sigma_V} L_\alpha \,\mathrm{d}\sigma_\alpha. \qquad \text{(XI.271)}$$

Membrul stîng al ecuației (XI.122) este variația în unitatea de timp a e nergie mișcării convective termice conținute în volumul V ca urmare a variației locale a energiei mișcării convective, a densității de energie în timp cît și datorită transportului de energii prin suprafața σ_V. Primul termen integral din membrul stîng este lucrul mecanic al forțelor exterioare care acționează în volumul V, al doilea termen este lucrul mecanic al forțelor care acționează la frontiera domeniului de volum V, iar al treilea termen care este fluxul cîmpului $\vec{L} = \frac{1}{2}\rho\,\overrightarrow{c^2 c}$ reprezintă cantitatea de căldură transportată prin σ_V în unitatea de timp. Într-adevăr, chiar în absența forțelor externe sau de vîscozitate și presiune energia din volumul V poate varia datorită schimbului de căldură prin conductibilitate termică cu restul fluidului. Aceasta înseamnă că $\vec{L} = \frac{1}{2}\, d \cdot \overrightarrow{c^2 c}$ este densitatea curentului de căldură, căldură transportată prin așa-zisul mecanism de conductibilitate termică.

Egalitățile (XI.250) precizează că acest mecanism funcționează numai în stările de neechilibru — o altă concluzie importantă extrasă din transpunerea proprietăților cinetice în limbajul ecuațiilor hidro(gazo)-dinamicii.

Putem deduce ecuația de variație în timp a energiei mișcării termice $\tilde{U}$ numai dacă separăm în ecuația (XI.271) legea de variație a energiei mișcării locale convective, lege dedusă pe baza ecuației dinamice care descrie variația impulsului acestei mișcări și pe baza ecuației (XI.236a). Pentru a deduce ultima lege, înmulțim ecuația (XI.236II') cu u_β, sumînd după toate valorile indicelui β ($\beta = x, y, z$) și apoi transformăm membrul

stîng, ținînd cont de ecuația de continuitate și de posibilitatea de introducere a densității ρ după operatorii de deviere. Rezultă succesiv

$$u_\beta\left[\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X_\alpha}\right]=\frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u^2 u_\alpha)}{\partial X_\alpha}-\rho u_\beta\left(\frac{\partial u_\beta}{\partial t}+\right.$$

$$\left.+u_\alpha\cdot\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha}\right)=\frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u^2 u_\alpha)}{\partial X_\alpha}-u_\beta\left[\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X_\alpha}\right] \quad \text{(XI.272)}$$

adică

$$u_\beta\left[\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X_\alpha}\right]=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho u^2\right)+\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(\frac{1}{2}\rho u^2 u_\alpha\right)=$$

$$=f_\beta u_\beta+u_\beta\frac{\partial}{\partial X_\alpha}(\Pi_{\beta\alpha}-P\delta_{\beta\alpha}). \quad \text{(XI.273)}$$

Ultima egalitate reprezintă ecuația de variație temporală a densității energiei mișcării convective; membrul ei drept nu conține, așa cum era de așteptat, divergența densității curentului de căldură $\vec{L}$.

Substituind (XI.273) în (XI.236 III') se deduce următoarea lege locală de variație a energiei mișcării termice

$$\frac{\partial\tilde{U}}{\partial t}+\frac{\partial(\tilde{U}u_\alpha)}{\partial X_\alpha}=-\frac{\partial L_\alpha}{\partial X_\alpha}+(\Pi_{\alpha\beta}-P\delta_{\alpha\beta})\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} \quad \text{(XI.274)}$$

sau, în formă integrală,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V\tilde{U}\mathrm{d}\vec{X}+\int_{\sigma_V}\tilde{U}u_\beta\,\mathrm{d}\sigma_\beta=-\int_{\sigma_V}L_\beta\,\mathrm{d}\sigma_\beta-\int_V P\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha}\mathrm{d}\vec{X}+$$

$$+\int_V\Pi_{\alpha\beta}\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha}\mathrm{d}\vec{X}. \quad \text{(XII.274')}$$

Variația energiei mișcării termice din volumul V este cauzată deci de transportul (convectiv, cu vitezele $\vec{u}$) al acestei energii prin suprafața σ_V, transportul de căldură prin aceeași suprafață și lucrul mecanic al forțelor de presiune și al forțelor de vîscozitate.

Vom rescrie ecuația (XI.274) sub forma

$$\frac{\partial(ne)}{\partial t}+\frac{\partial(neu_\alpha)}{\partial X_\alpha}=-\frac{\partial L_\alpha}{\partial X_\alpha}+(\Pi_{\alpha\beta}-P\delta_{\alpha\beta})\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\beta} \quad \text{(XI.275)}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde n este densitatea de particule iar e energia termică (internă) per particulă. De asemenea, vom rescrie ecuația de continuitate sub forma

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nu_\alpha)}{\partial X_\alpha} = 0. \tag{XI.276}$$

Putem identifica sursa de entropie în cazul considerat, al fluidelor, dacă presupunem că ecuația termodinamică de echilibru

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{XI.277}$$

sau ecuația echivalentă

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}e + p\mathrm{d}\left(\frac{1}{n}\right) = \mathrm{d}e - \frac{p}{n^2}\,\mathrm{d}n \tag{XI.277'}$$

se pot generaliza ca ecuații de bilanț și la stările de neechilibru. În acest caz vom putea scrie

$$\frac{\partial s}{\partial t} = T^{-1}\left(\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{p}{n^2}\frac{\partial n}{\partial t}\right) \tag{XI.278a}$$

$$u_\alpha \frac{\partial s}{\partial X_\alpha} = T^{-1}\left(u_\alpha \frac{\partial e}{\partial X_\alpha} - \frac{p}{n^2} u_\alpha \frac{\partial n}{\partial X_\alpha}\right) \tag{XI.278b}$$

$$n\left(\frac{\partial s}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial s}{\partial X_\alpha}\right) = T^{-1} n\left(\frac{\partial e}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial e}{\partial X_\alpha}\right) - T^{-1}\frac{p}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial n}{\partial X_\alpha}\right). \tag{XI.279}$$

Folosind proprietatea (XI.236 a) și ecuația (XI.276) se deduce simplu egalitatea

$$\frac{\partial (ns)}{\partial t} + \frac{\partial (nsu_\alpha)}{\partial X_\alpha} = T^{-1}\left(\frac{\partial (ne)}{\partial t} + \frac{\partial (neu_\alpha)}{\partial X_\alpha}\right) + T^{-1} P \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha} \tag{XI.279I}$$

și, pe baza ecuației (XI.275), relația

$$\frac{\partial (ns)}{\partial t} + \frac{\partial (nsu_\alpha)}{\partial X_\alpha} = -T^{-1}\frac{\partial L_\alpha}{\partial X_\alpha} + T^{-1}(\Pi_{\alpha\beta} - P\delta_{\alpha\beta})\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} + T^{-1} P \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial X_\alpha}(T^{-1} L_\alpha) - T^{-2} L_\alpha \frac{\partial T}{\partial X_\alpha} + T^{-1}\Pi_{\alpha\beta}\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha}; \tag{XI.280}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În ultima relație se separă în membrul drept intensitatea sursei de entropie

$$\frac{\partial(ns)}{\partial t} + \frac{\partial(nsu_\alpha)}{\partial X_\alpha} + \frac{\partial}{\partial X_\alpha}(T^{-1} L_\alpha) = - T^{-2} L_\alpha \frac{\partial T}{\partial X_\alpha} + T^{-1} \Pi_{\alpha\beta} \frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} \equiv \Sigma_\mathscr{S} \tag{XI.280I}$$

Această intensitate trebuie să fie pozitivă. Dacă folosim aproximațiile fenomenologice (XI.267, 268) și următoarea aproximație de ordinul întîi în componentele gradienților temperatorii și densității

$$L_\alpha = - \varkappa \frac{\partial T}{\partial X_\alpha} - \lambda \frac{\partial n}{\partial X_\alpha} \tag{XI.281}$$

atunci rezultă aproximația [1])

$$\Sigma_\mathscr{S} = \varkappa T^{-2} (\nabla T)^2 + \lambda T^{-2} (\nabla T)(\nabla n) +$$

$$+ T^{-1} \cdot \frac{1}{2} \eta \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} \right)^2 + \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) (\nabla \vec{u})^2 . \tag{XI.282}$$

Condiția $\Sigma_s \geqslant 0$ implică atunci următoarele restricții pentru coeficienții fenomenologici introduși η, ζ, $\varkappa$, λ numiți și coeficienți de transport

$$\varkappa \geqslant 0, \qquad \lambda = 0, \qquad \eta \geqslant 0, \qquad \zeta \geqslant \frac{2}{3} \eta. \tag{XI.283}$$

Forma integrală a legii (XI.280I) (obținută prin integrarea în raport cu X pe un domeniu fixat, cu volumul V, mărginit de suprafața σ_V și folosirea teoremei lui Gauss) și anume relația

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V ns \, \mathrm{d}\vec{X} = - \int_{\sigma_V} nsu_\alpha \, \mathrm{d}\sigma_\alpha - \int_{\sigma_V} T^{-1} L_\alpha \, \mathrm{d}\sigma_\alpha + \int_V \Sigma_\mathscr{S} \, \mathrm{d}\vec{X} \tag{XI.284}$$

arată că variația temporală a entropiei în domeniul cu volumul V are trei cauze : transportul de entropie prin σ_V, odată cu transportul de substanță (primul termen), transportul de căldură prin σ_V (al doilea termen, al cărui semn nu e unic definit, el depinzînd de orientarea vectorului L) și crearea

de entropie în domeniul dat (ultimul termen care este nenegativ și pe baza aproximațiilor (XI.282), de ordinul II în gradienții componentelor vitezei convective). Observăm că într-un sistem închis și izolat adiabatic (adică fără schimb de substanță și căldură) entropia crește prin procesul ireversibil de vîscozitate. La echilibru, acest mecanism este absent și contribuția lui Σ_σ la variația de entropie este nulă.

Ecuațiile discutate anterior reprezintă informația maximă (referitoare la mișcarea macroscopică a fluidului), care se poate extrage din ecuațiile cinetice clasice, fără a le rezolva. În acest stadiu rămîne necunoscută dependența coeficienților de transport de temperatură și densitate sau presiune.

Determinarea acestei dependențe prin deducție statistică este unul din aspectele de bază ale teoriei cinetice statistice.[1]

Înainte de a preciza aproximațiile fenomenologice făcute și cele pe care urmează să le introducem pentru a închide sistemul de ecuații hidrodinamice (XI.2360, II', III') vom rescrie aceste ecuații sub forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u_\alpha)}{\partial X_\alpha} \qquad \left(\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial n u_\alpha}{\partial X_\alpha}\right) \tag{XI.286}$$

$$\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X} + f - \frac{\partial \mathscr{P}_{\beta\alpha}}{\partial X_\alpha} \tag{XI.285}$$

$$\frac{\partial(ne)}{\partial t} = -\frac{\partial(neu_\alpha)}{\partial X_\alpha} - \frac{\partial L_\alpha}{\partial X_\alpha} - \mathscr{P}_{\alpha\beta}\frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} \tag{XI.287}$$

unde (v. (XI.248))

$$\mathscr{P}_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} - \Pi_{\alpha\beta}.$$

Aproximațiile fenomenologice utilizate anterior (v. (XI.267, 268 și 281)) sînt

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \Pi_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\,\mathrm{Tr}\,\Pi \sim \eta\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha} - \frac{2}{3}\frac{\partial u_\gamma}{\partial X_\gamma}\delta_{\alpha\beta}\right) \tag{XI.288}$$

$$\Pi''_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\,\mathrm{Tr}\Pi \approx \zeta\frac{\partial u_\gamma}{\partial X_\gamma}\delta_{\alpha\beta} \tag{XI.289}$$

$$L_\alpha = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial X_\alpha}. \tag{XI.290}$$

[1] În Cap. XII indicăm metode dinamice, mai directe, de evaluare a coeficienților cinetici.

Substituind aceste aproximații în ecuațiile (XI.286 și 287) se obțin următoarele aproximații ale ultimelor

$$\frac{\partial(\rho u_\beta)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u_\beta u_\alpha)}{\partial X_\alpha} + f_\beta - \frac{\partial P}{\partial X_\beta} + \eta\frac{\partial^2 u_\beta}{\partial X_\alpha \partial X_\alpha} + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right)\frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial X_\beta \partial X_\alpha} \qquad \text{(XI.286')}$$

$$\frac{\partial(ne)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(neu_\alpha - \varkappa\frac{\partial T}{\partial X_\alpha}\right) - P\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha} +$$

$$+ \eta\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial X_\alpha}\right)\frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} + \left(\zeta - \frac{2}{3}\eta\right)\left(\frac{\partial u_\gamma}{\partial X_\gamma}\right)^2. \qquad \text{(XI.287')}$$

Amintim că în cazul în care sistemul considerat este o plasmă neutră, termenul de forța c este definit de (XI.265 și 266).

Pentru a închide sistemul format de ecuațiile (XI.285, 286' și 287') vom generaliza situația de la echilibru, presupunînd că presiunea și energia internă sînt funcții dependente numai de temperatură și densitate. În acest caz

$$\frac{\partial P}{\partial X_\alpha} \equiv \partial_\alpha P = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T \partial_\alpha n + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n \partial_\alpha T \qquad \text{(XI.291)}$$

$$\partial_\alpha e = \left(\frac{\partial e}{\partial n}\right)_T \partial_\alpha n + \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_n \partial_\alpha T = \left[-n^{-2}T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n + \frac{P}{n^2}\right]\times$$

$$\times\, \partial_\alpha n + c_V \cdot \partial_\alpha T \qquad \text{(XI.292)}$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \left[-n^{-2}T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n + \frac{P}{n^2}\right]\cdot\frac{\partial n}{\partial t} + c_V\frac{\partial T}{\partial t}. \qquad \text{(XI.293)}$$

Sistemul celor cinci ecuații hidrodinamice (XI.285, 286' și 287') devine, după folosirea ecuațiilor (XI.285, 286' și 287') un sistem de cinci ecuații neliniare pentru cinci necunoscute numai : n, $\vec{u}$ și T. Acest sistem este

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\partial_\alpha(\rho u_\alpha) \qquad \text{(XI.294)}$$

$$\frac{\partial u_\beta}{\partial t} = n^{-1}f_\beta - u_\alpha\cdot\partial_\alpha u_\beta - \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\cdot\partial_\beta n - \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n \times$$

$$\times\,\partial_\beta T + \frac{1}{n}\eta\partial_\alpha\partial_\alpha u_\beta + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right)\partial_\beta\partial_\alpha u_\alpha \qquad \text{(XI.295)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{T}{ne_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n \partial_\alpha u_\alpha - u_\alpha\cdot\partial_\alpha T + \frac{\varkappa}{nc_V}\partial_\alpha\partial_\alpha T +$$

$$+ \frac{\eta}{nc_V}(\partial_\beta u_\alpha + \partial_\alpha u_\beta)\,\partial_\beta u_\alpha + \frac{1}{nc_V}\left(\zeta - \frac{2}{3}\eta\right)\cdot(\partial_\alpha u_\alpha)^2\cdot \qquad \text{(XI.296)}$$

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Acum se consideră cunoscute ecuațiile de stare

$$P = P(n, T), \quad e = e(n, T) \tag{XI.297}$$

Dacă valorile mărimilor n, T și $\vec{u}$ sînt în vecinătatea valorilor de echilibru : n_0, T_0 și $\vec{u}$ (cu $\vec{u}_0$ ales nul) atunci sistemul (XI.294—296) poate fi reaproximat și transformat într-un sistem, liniar în abaterile valorilor lui n, T și $\vec{u}$ de la valorile de echilibru, prin simpla neglijare a puterilor superioare lui unu ale acestor abateri și ale operatorilor diferențiali aplicați lor în ecuațiile obținute din cele anterioare prin substituțiile

$$\begin{aligned} n(\vec{X}, t) &= n_0 + n'(\vec{X}, t) \\ T(\vec{X}, t) &= T_0 + T'(\vec{X}, t) \\ \vec{u}(\vec{X}, t) &= \vec{u}_0 + \vec{u}(X, t) \end{aligned} \tag{XI.298}$$

Se observă că în sistemul de ecuații liniare apar atît termeni caracteristi de echilibru termodinamic $\left(\text{ca } c_V, n, \frac{\partial P}{\partial n}, \frac{\partial P}{\partial T}\right)$ cît și termeni caracteristici de neechilibru (coeficienții de transport η, ζ, k).

Într-adevăr, se arată simplu că în aproximația enunțată sistemul de ecuații (XI.294—296) capătă forma

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = - n_0 \cdot \partial_\alpha u_\alpha$$

$$\frac{\partial u_\beta}{\partial t} = n_0^{-1} f\beta - n_0^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \cdot \partial_\beta n' - n_0^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n \cdot \partial_\beta T' + \tag{XI.299}$$

$$+ n_0^{-1} \eta \cdot \partial_\alpha \partial_\alpha u_\beta + n_0^{-1} \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right) \cdot \partial_\beta \partial_\alpha u_\alpha \tag{XI.300}$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = - T_0 (n_0 c_V)^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n \cdot \partial_\alpha u_\alpha + \varkappa (n_0 c_V)^{-1} \cdot \partial_\alpha \partial_\alpha T'. \tag{XI.301}$$

Ecuațiile (XI.299—301), deși aplicabile numai în sistuațiile în care starea sistemului este apropiată de o stare de echilibru, sînt sursa unor informații mai generale despre evoluția fluidelor (sau plasmei) spre echilibru. Cea mai simplă formă a ultimului sistem se obține în limita fluidelor nedisipative pentru care coeficienții de vîscozitate η și de conductibilitate termică ζ și se anulează. Așa cum am văzut mai înainte, în realitate, asemenea fluide nu există, structura moleculară conducînd automat la mecanismul de dispa-

riție în stările de neechilibru. Fluidele nedisipative se situează în limita nenaturală a unor surse de entropie nule.

În încheierea acestui paragraf, rămîne să justificăm sau mai exact să definim condițiile de valabilitate a ipotezelor (XI.297) extinse la stările de neechilibru. Aceste ipoteze trebuie înțelese ca o introducere a dependenței de X și t a tuturor mărimilor, prin intermediul dependenței de X și t a mărimilor n, T și $\vec{u}$, corelate direct cu invarianții colisionali. Această ipoteză este sugerată de forma (XI, 200) a soluției de echilibru. Dacă starea de neechilibru este foarte apropiată de cea de echilibru, adică dacă în această stare funcția de distribuție uniparticulă are forma

$$f(\vec{r},\ \vec{v}\ ;\ t) = f_{\text{ech}}(\vec{r},\ \vec{v}\ ;\ t)[1 + \chi(\vec{r},\ \vec{v}\ ;\ t)] \tag{XI.302}$$

cu proprietatea

$$|\chi(\vec{r}, \vec{v}\ ; t)| \ll 1 \tag{XI.303}$$

vom presupune că χ depinde de $\vec{r}$ și t prin intermediul lui n, T și $\vec{u}$, adică prin intermediul invarianților colisionali. Asemenea stări, pentru care

$$f(\vec{r}, \vec{v}\ ; t) = f[n(\vec{r}\ ; t),\ T(\vec{r}\ ; t),\ \vec{u}(\vec{r}\ ; t),\ \vec{v}] \tag{XI.304}$$

se numesc normale, iar distribuțiile de tipul (XI.304) se numesc de asemenea normale.

Ipoteza (XI.152) este direct legată de o altă ipoteză extrem de importantă în fizica statistică și anume de ipoteza că după un timp de ordinul timpului de relaxare starea sistemului este bine aproximată de o stare normală. Într-adevăr, după un timp egal cu cel de relaxare, sistemul ajunge în vecinătatea echilibrului. Semnificația acestei ipoteze va deveni mai clară în cadrul formalismului BBGKY. Ultima ipoteză este proprie în cazul sistemelor aflate în regim hidrodinamic, caracterizate prin trei distanțele spațiale [1]) : raza de interacție moleculară L_c, distanța medie dintre molecule L_r și dimensiunea liniară a domeniului de variație a funcției de distribuție L_f, aflate în raportul

$$L_f^{-1} \equiv \max\left\{\left|\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}\ ; t)}{\partial \vec{r}}\right| \Big/ f(\vec{r}, \vec{v}, t)\right\}. \tag{XI.305}$$

$$L_c \ll L_r \ll L_f \tag{XI.306}$$

Notînd cu τ_f raportul $L_f/\bar{v}$, cu τ_r timpul de relaxare și cu τ timpul de ciocnire, inegalității (XI.305) îi corespunde inegalitatea

$$\tau_c \ll \tau_r \ll \tau_f. \tag{XI.307}$$

---

[1]) Ordinuele de mărime ale lungimilor L_c și L_r au fost evluate și cu alte ocazii, în text. Lungimea L_f, ca dimensiune liniară a domeniului spațial de variație a funcției f, poate fi definită, la un moment dat, prin relația

În cazul gazelor aceste inegalități sînt satisfăcute, cele trei intervale diferind cu cîteva ordine de mărime.

Metoda funcțiilor de distribuție normale (care depind de r și t prin intermediul acelor mărimi n, T și $\vec{u}$, care se separă pentru a hotărî dependența de r și t în stările de echilibru) a fost introdusă ca metodă de rezolvare a ecuațiilor cinetice (caz particular de ecuații integro-diferențiale) de către Hilbert și a fost reconsiderată într-o formă mai direct utilizabilă în fizică, independent, de către Chapman și Enskog.

Rămîne să reținem, dintre rezultatele acestui paragraf, faptul că fenomenele de transport apar în condițiile în care funcția de distribuție diferă de soluția de echilibru local (200). Simpla neomogenitate spațială a sistemului nu declanșează automat fenomenele de transport. De asemenea, să remarcăm că, riguros vorbind, nu există sisteme statistice nedisipative ci stări nedisipative, de echilibru, ale acestor sisteme și că orice stare de neechilibru este o stare disipativă. Originea acestei proprietăți generale se află în interacțiile dintre particule, interacții prin care sistemul se opune curenților care apar la neechilibru, producîndu-se astfel disipatia. În acest fel, nici un proces de evoluție naturală (a unui sistem izolat) spre starea de echilibru nu scapă de sub controlul principiului creșterii entropiei în procesele naturale. Nu există de fapt stări de echilibru parțial (pentru valorile unui anumit sistem incomplet de parametri) care să se mențină natural. Dacă starea inițială poate fi astfel caracterizată, echilibrul definit cu valorile unui sistem complet de parametru, se realizează după distrugerea stări de neechilibru. În cursul acestor procese în care este prezent un transport de substanță (difuzie), de impuls (vîscozitate) și energie termică (conductibilitate termică), realizat prin intermediul „ciocnirilor" moleculare, se creează entropia.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY

XII.

METODE DINAMICE ÎN FIZICA STATISTICĂ[1)]

XII.1. DESCRIEREA DINAMICĂ. FORMULAREA DINAMICII CU AJUTORUL OPERATORILOR DE EVOLUȚIE

Înainte de a aborda unele probleme fundamentale ale fizicii statistice de neechilibru, vom face cîteva precizări în legătură cu formularea Hamilton a dinamicii clasice.

În formalismul hamiltonian întreaga informație referitoare la evoluția stării sistemului este conținută în funcția Hamilton, considerată dată.

Evoluția stării dinamice (s.d.) a sistemului, descrisă complet la orice moment t de mulțimea valorilor $\{q_{i'}(t),\ p_{i'}(t)\}_{i'=1:S} \equiv \{x_i\ (t)\}_{i=1:2S}$ ale tuturor variabilelor canonice, este determinată de hamiltonianul H prin intermediul ecuațiilor canonice (v. cap. I))

$$\dot{q}_{i'} = \frac{\partial H}{\partial p_{i'}} = [q_{i'}, H];\ p_{i'} = -\frac{\partial H}{\partial q_{i'}} = [p_{i'}, H];\ (\dot{x}_i = [x_i, H]) \quad \text{(XII. 1 și 2)}$$

H determină evoluția oricărei funcții dinamice (f.d.) $E(\{q,p\}) \equiv E\ (\{x\})$, care depinde de timp numai prin intermediul variabilelor canonice

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{2S} \partial_{x_i} E \cdot \dot{x}_i = \sum_{i=1}^{2S} \partial_{x_i} E \cdot [x_i, H] = [E, H] \qquad \text{(XII.3)}$$

unde toate derivatele sînt calculate, evident, în s.d. $\{x_i\}$. (Considerăm că H nu depinde explicit de timp și deci, cf. (XII.3), este o integrală a mișcării; în caz contrar vom face precizări). Vom vedea că (XII. 1 și 3) sînt cazuri particulare ale unor ecuații care descriu dependența de un parametru real a unei familii de transformări, generate de o funcție dinamică (f.d.), ale spațiului fazelor Γ, respectiv ale mulțimii funcțiilor dinamice,

---

[1)] În acest capitol sînt expuse metodele, în esență dinamice, de evaluare a coeficienților cinetici, fiind date cîteva din cele mai importante rezultate referitoare la dinamica corelațiilor și a părții cinetice a distribuțiilor, rezultate apărute în lucrările lui R. Balescu, C. George, I. Prigogine, P. Résibois, J. Wallenborn, R. Zwanzig ș.a.

transformări care lasă invariante toate operațiile „algebrice" definite pe această mulțime (adunarea, înmulțirea funcțiilor între ele și cu numere și paranteza Poisson).

Se știe că paranteza Poisson are proprietățile operației de „înmulțire" a elementelor dintr-o algebră Lie, adică :

— este anticomutativă $[F, E] = -[E, F]$ (deci $[E, E] = 0$) (XII.4)

— este liniară (cf. 4, în ambele argumente) : $[aE + bF, G] = a[E, G] + b[F, G]$ (XII.4′)

— satisface identitatea Jacobi : $[E, [F, G]] + [G, [E, F]] + [F, [G E]] = 0$; (XII.4″)

— în plus ea acționează ca o „derivare" cînd unul din termeni este un produs : $[EF, G] = E[F, G] + [E, G]F$. (XII.4‴)

(E, F, G sînt f.d. diferențiabile de $\{x\}$; a, b sînt funcții constante (numere)). Pe mulțimea f.d. sînt definite în mod obișnuit adunarea și înmulțirea funcțiilor între ele și cu numere. Prevăzută cu aceste operații mulțimea are o structură de algebră comutativă. Dacă în locul înmulțirii "·" se consideră „înmulțirea Lie" „[,]" atunci ea are o structură de algebră Lie. Algebra comutativă a f.d. prevăzută cu operația suplimentară „[,]" se numește algebră dinamică ($\mathscr{D}$).

În algebra dinamică se pot introduce, cu ajutorul parantezelor Poisson, operatori de derivare : fiecărei f.d. G i se poate asocia operatorul liniar (de derivare $\hat{\text{L}}$ie) G definit astfel

$$\hat{G}F \equiv [F, G]. \tag{XII.5}$$

Proprietatea de derivare[1] a unui operatpr $\hat{G}$ rezultă din (XII.4‴) respectiv (XII.4″)

$$\hat{G}(E \cdot F) \equiv [E \cdot F, G] = E[F, G] + [E, G]F = E \cdot \hat{G}F + (\hat{G}E) \cdot F \tag{XII.6}$$

$$\hat{G}[E, F] \equiv [\,[E, F], G] = [E, [F, G]\,] + [\,[E, G], F] = [E, \hat{G}F] + [\hat{G}E, F]. \tag{XII.6′}$$

Operatorul $\hat{G}$ poate fi considerat generatorul cîte unui grup uniparametric, de transformări g_α ale spațiului Γ și de transformări $\mathscr{G}_\alpha$ ale (unei părți a) algebrei $\mathscr{D}$, transformări definite astfel

$$\{x_\alpha\} = g_\alpha \{x\} \equiv \{\mathscr{G}_\alpha x\} ; \{x\} = \{q, p\} ; \mathscr{G}_\alpha \equiv \exp \alpha \hat{G} = I + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \hat{G}^n ;$$

$$\hat{G}^n = \underbrace{[\,[\ldots[\,[\ldots}_{n}, G], G], \ldots], G] \tag{XII.7}$$

[1]) Din ea și din liniaritate rezultă $\hat{G}_a \equiv [a, G] = 0$ pentru orice funcție constantă a.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde α este un parametru real, iar I este operatorul identitate pe $\mathcal{D}$.

Exprimarea explicită $\mathcal{G}_\alpha = \exp \alpha\hat{G}$ ($\mathcal{G}_0 = I$) va fi substituită uneori cu definirea implicită a lui $\mathcal{G}_\alpha$ prin oricare dintre ecuațiile

$$\frac{d\mathcal{G}_\alpha}{d\alpha} = \begin{cases} \hat{G}\,\mathcal{G}_\alpha \\ \mathcal{G}_\alpha\,\hat{G} \end{cases} \qquad \left(\hat{G} = \frac{d\mathcal{G}_\alpha}{d\alpha}\bigg|_{\alpha=0}\right) \tag{XII.8}$$

satisfăcută de $\mathcal{G}_\alpha$ deoarece transformările $\{\mathcal{G}_\alpha\}$ aparțin unui grup uniparametric[1] cu generatorul $\hat{G}$

$$\mathcal{G}_\alpha\,\mathcal{G}_\beta = \mathcal{G}_\beta \cdot \mathcal{G}_\alpha = \mathcal{G}_{\alpha+\beta}. \tag{XII.9}$$

Cf. (XII.8), $\{x_\alpha\} \equiv \mathcal{G}_\alpha\{x\}$ poate fi considerată soluția sistemului [2]

$$\frac{dx_\alpha}{d\alpha} = \hat{G}\,x_\alpha = [x_\alpha, G]; \tag{XII.8'}$$

și ca atare $\{x_\alpha\}$ este o funcție de starea inițială $\{x\}$ și de α.

Presupunem acum că $\{\mathcal{G}_\alpha x\}$ există și introducem pe $\mathcal{D}$ operatorii $\hat{\mathcal{G}}_\alpha$ definiți prin

$$\hat{\mathcal{G}}_\alpha E(\{x\}) = E\ (\{\mathcal{G}_\alpha x\}). \tag{XII.10}$$

Pentru orice s.d. $\{x\}$ fixată, valoarea lui $(\hat{\mathcal{G}}_\alpha E)(\{x\})$ este o funcție de α. Definiția (XII.10) lămurește mecanismul acestei dependențe de α: valoarea funcției $\hat{\mathcal{G}}_\alpha\ E$ în s.d. (punctul) $\{x\}$ este definită pentru fiecare valoare a lui α, ca egală cu valoarea f.d. E. în s.d. $\{\mathcal{G}_\alpha\, x\}$. Mai jos vom arăta că familia de operatori $\mathcal{G}_\alpha$ transformă f.d. din domeniul ei de definiție după aceeași lege.

Dacă E ($\{x\}$) este o f.d. astfel încît există și $\mathcal{G}_\alpha\ E(\{x\})$ unde $\mathcal{G}_\alpha E = \exp(\alpha\hat{G})E$ se definește ca în (XII.7) (cu ajutorul parantezelor Poisson și al seriei exponențiale) sau ca în (XII.8) (ca soluție unică a ecuațiilor

$$\frac{d}{d\alpha}\,\mathcal{G}_\alpha E\,(\{x\}) = \hat{G}\,\mathcal{G}_\alpha E = \mathcal{G}_\alpha \hat{G}\,E \tag{XII.11}$$

cu condiția inițială

$$\mathcal{G}_\alpha\ E(\{x\})|_{\alpha=0} = E(\{x\})), \tag{XII.12}$$

---

[1]) De aici se observă că operatorii $\{g_\alpha\}$ se comportă ca niște operatori de translație în raport cu parametrul real: $g_\beta\{x_\alpha\} = \{x_{\alpha+\beta}\}$.

[2]) (XII.7, 8 și 8') pot fi folosite pentru precizarea elementelor $G \in \mathcal{D}$ pentru care există transformările g_α și $\mathcal{G}_\alpha$ precum și a domeniului de definiție în $\mathcal{D}$ a operatorilor $\mathcal{G}_\alpha$.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

atunci

$$\hat{\mathcal{G}}_\alpha E(\{x\}) \equiv E(\{\mathcal{G}_\alpha x\}) = \mathcal{G}_\alpha E(\{x\}). \qquad \text{(XII.13)}$$

Proprietatea (13) rezultă în acest caz din faptul că $\hat{\mathcal{G}}_\alpha E(\{x\})$ satisface aceeaşi ecuaţie (XII.11) cu aceeaşi condiţie iniţială (XII.12). Într-adevăr, (v. şi (XII.3))

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}_\alpha}\hat{\mathcal{G}}_\alpha E(\{x\}) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}_\alpha} E(\{\mathcal{G}_\alpha x\}) = \sum_{i=1}^{2S} \frac{\partial E}{\partial x_i}\Big|_{\{x_\alpha\}} \frac{\mathrm{d}x_{i_\alpha}}{\mathrm{d}\alpha} = \sum_{i=1}^{2S} \frac{\partial E}{\partial x_i}\Big|_{\{x_\alpha\}} \cdot [x_{i_\alpha}, G] =$$

$$= [E(x_\alpha\}), G] = \hat{G}\hat{\mathcal{G}}_\alpha E(\{x\}) \qquad \text{(XII.14)}$$

Astfel, $\hat{\mathcal{G}}_\alpha$ prelungesc transformările $\mathcal{G}_\alpha$ la toată mulţimea $\mathcal{D}$. Cf. (XII.10) şi proprietăţii (XII.9), şi transformările $\hat{\mathcal{G}}_\alpha$ aparţin unui grup uniparametric

$$\hat{\mathcal{G}}_{\alpha+\beta} = \hat{\mathcal{G}}_\beta \hat{\mathcal{G}}_\alpha = \hat{\mathcal{G}}_\alpha \hat{\mathcal{G}}_\beta \qquad \text{(XII.9')}$$

cu generatorul $\frac{\mathrm{d}\hat{\mathcal{G}}}{\mathrm{d}\alpha}\Big|_{\alpha=0} = \hat{G}$ (v. (XII.14)) : derivînd (XII.9') în raport cu β şi luînd $\beta = 0$ rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\mathcal{G}}_\alpha}{\mathrm{d}\alpha} = \hat{G}\hat{\mathcal{G}}_\alpha = \hat{\mathcal{G}}_\alpha \hat{G}. \qquad \text{(XII.8'')}$$

$\hat{G}$ şi $\hat{\mathcal{G}}_\alpha$ comută şi f.d. G rămîne invariantă în raport cu „evoluţia" generată de ea însăşi [1]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\hat{\mathcal{G}}_\alpha G = \hat{\mathcal{G}}_\alpha \hat{G} G = \hat{\mathcal{G}}_\alpha [G, G] = 0$$

$\hat{\mathcal{G}}_\alpha G(\{x\}) = G(\{\mathcal{G}_\alpha x\}) = G(\{x\}) =$ c-tă de-a lungul orbitei $\{g_\alpha\{x\}\}_{\alpha \in R}$.

Din (XII.10) rezultă imediat că $\hat{\mathcal{G}}_\alpha$ sînt automorfisme ale algebrei comutative a funcţiilor dinamice

$$\hat{\mathcal{G}}_\alpha(E+F) = \hat{\mathcal{G}}_\alpha E + \hat{\mathcal{G}}_\alpha F\ ;\ \hat{\mathcal{G}}_\alpha(aE) = a\hat{\mathcal{G}}_\alpha E\ ;\ \hat{\mathcal{G}}_\alpha(EF) = \hat{\mathcal{G}}_\alpha E \cdot \hat{\mathcal{G}}_\alpha F. \qquad \text{(XII.15)}$$

---

[1]) Particularizată la translaţiile în timp (la grupul dinamic de evoluţie generat de H) această proprietate exprimă conservarea hamiltonianului (energiei) în cursul mişcării.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De fapt se poate arăta că $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$ păstrează și parantezele Poisson, fiind astfel automorfisme pentru întreaga structură de algebră dinamică :

$$\hat{\mathscr{G}}_\alpha\,[E,\ F] = [\hat{\mathscr{G}}_\alpha E,\ \hat{\mathscr{G}}_\alpha F]. \tag{XII.16}$$

Pentru a demonstra (16) este suficient să arătăm că cei doi membri (evident egali pentru $\alpha = 0$) satisfac o aceeași ecuație diferențială în raport cu α.

Din (15) și (16) rezultă că și operatorii $\mathscr{G}_\alpha$, prelungiți de operatorii $\mathscr{G}_\alpha$, păstrează, în domeniul lor de aplicabilitate, operațiile algebrice din $\mathscr{D}$.

Din (XII.16) și din faptul că în (XII.10) operatorii $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$ au fost definiți în fond prin transformările g_α ale lui Γ (v. și (XII.7)) conchidem că transformările g_α păstrează parantezele Poisson (și în particular pe cele fundamentale), fiind deci transformări canonice (cu valența 1[1]). În plus, ele sînt libere (nesingulare [2]) în virtutea proprietății de grup a transformărilor g_α (v. 9).

Particularizînd acum rezultatele la cazul cînd G este hamiltonianul $H(\{x\})$ iar α timpul t, vom obține din (XII.8′ și 14) ecuațiile de evoluție.

Rezultă că transformările h_t și $\hat{\mathscr{H}}_t$ (sau $\mathscr{H}_t$) vor forma cîte un grup uniparametric de transformări canonice (libere, de valență 1) în spațiul fazelor, respectiv de automorfisme ale algebrei dinamice, fiecare descriind grupul translațiilor în timp ale sistemului, adică evoluția sa. Într-adevăr, cu

$$\mathscr{H}_t = \exp(t\hat{H})\ ;\quad \mathscr{H}_0 = I\ ;\ \frac{d\mathscr{H}_t}{dt} = \hat{H}\mathscr{H}_t = \mathscr{H}_t\hat{H}\ ;\ \hat{H}E \equiv [E, H] \tag{XII.17}$$

și presupunînd că seriile care definesc

$$\{x_t\} \equiv h_t\{x\} = \{\mathscr{H}_t\, x\} \tag{XII.18}$$

converg, se obține că $\{x_t\}$ este soluția ecuațiilor Hamilton (XII.1 și 2)

$$\frac{d_t x_\cdot}{dt} = \frac{d}{dt}\,(\mathscr{H}_t\, x) = \frac{d\mathscr{H}_t}{dt}\cdot x = \hat{H}\,\mathscr{H}_t\, x = \hat{H}x_t = [x_t, H] \tag{XII.19}$$

cu condiția inițială

$$\{x_{t=0}\} = \{x\}. \tag{XII.20}$$

În cazul f.d. cărora le sînt aplicabili operatorii H_t soluția $E_t(\{x\})$ a ecuației de evoluție (XII.3) cu condiția inițială $E_0(x) = E(x)$ poate fi exprimată prin seria de puteri

$$E_t(\{x\}) = \exp\,(t\hat{H})\,E(\{x\}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!}\hat{H}^n\,E(\{x\}). \tag{XII.21}$$

---

[1] [2] Vezi : F. Gantmacher, *Lectures in Analytical Mechanics*, Mir Publishers Moscow, 1975, Cap. 4, §24 și 32 ; § 25.

În același timp (pentru orice f.d. E)

$$E_t(\{x\}) = \hat{\mathscr{H}}_t\, E(\{x\}) = E\,(\{\mathscr{H}_t x\}) = E\,(\{\exp\ (t\hat{H})\ x\}). \qquad \text{(XII.22)}$$

Ambii operatori $\hat{\mathscr{H}}_t$ și $\mathscr{H}_t$ vor fi numiți operatori de evoluție.

Cea mai simplă exemplificare a soluțiilor (XII.21 și 22) se poate face în cazul unui sistem ideal de N particule definit prin

$$H = \sum_{j=1}^{N} p_j^2/2m = \sum_j H_j\,;\ \hat{H} = [\ldots, H] = \sum_j \vec{p}_j/m \cdot \partial_{\vec{r}_j} \equiv \sum_j \hat{H}_j\,; \qquad \text{(XII.23)}$$

rezultă

$$\hat{H}\,\vec{p}_j = 0 \quad \text{deci } \vec{p}_{j_t} = \mathscr{H}_t\,\vec{p}_j = \exp\ (t\hat{H})\ \vec{p}_j = \vec{p}_j\,; \qquad \text{(XII.24)}$$

$$\hat{H}\,\vec{r}_j = \vec{p}_j/m\,;\ \hat{H}^n\ \vec{r}_j = 0\ \ (n>1)\,;\ \vec{r}_t = \exp\ (t\hat{H})\,\vec{r}_j = \vec{r}_j + (\vec{p}_j/m)t.$$

Pe de altă parte, în domeniul de convergență al seriei Taylor a funcției f de argument vectorial $\underline{x}$

$$\exp\ (\underline{a}\cdot\partial_x)\ \ f(\underline{x}) = \left\{\sum_n\ (\underline{a}\,.\,\underline{\partial}_x)^n \frac{1}{n!}\right\}\ f(\underline{x}) = f(\underline{x}+\underline{a})\,;\ \underline{x},\ \underline{a} \in R^{3N}. \qquad \text{(XII.25)}$$

Obținem atunci succesiv

$$\mathscr{H}_t E(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = \exp\ (t\hat{H})\ E(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = \exp\left\{t\left(\sum_j \frac{\vec{p}_j}{m}\cdot\partial_{\vec{r}_j}\right)\right\} E\,(\vec{r}_k, \vec{p}_k) =$$

$$= \left\{I + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{t^n}{n!}\left(\sum_{j=1}^{N}\frac{\vec{p}_j}{m}\cdot\partial_{\vec{r}_j}\right)^n\right\} E(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = E\left(\vec{r}_k + \frac{\vec{p}_k}{m}\,..t, \vec{p}_k\right) \qquad \text{(XII.26)}$$

deci

$$E_t\,(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = \mathscr{H}_t\,E\,(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = E\left(\vec{r}_k + \frac{\vec{p}_k}{m}t, \vec{p}_k\right) = \hat{\mathscr{H}}_t E(\vec{r}_k, \vec{p}_k) \equiv E(\mathscr{H}_t\vec{r}_k, \mathscr{H}(\vec{p}_k) \qquad \text{(XII.27)}$$

Relațiile anterioare devin triviale pentru orice f.d. E care este un polinom în $\{\vec{r}_k, \vec{p}_k\}$.

Teorema lui Liouville. Operatorii $\hat{H}_t$ pot fi folosiți pentru o exprimare formală simplă a soluțiilor ecuației lui Liouville (ecuație satisfăcută de orice integrală a mișcării).

Teorema lui Liouville afirmă că densitățile de puncte reprezentative sau de probabilitate din spațiul fazelor asociate unui ansamblu statistic sînt integrale ale mișcării.

Ținînd cont că în general aceste densități depind explicit de timp, teorema are următoarea exprimare finită (globală)

$$\rho(\{x\},0) = \rho(\{x_t\},\ t) \equiv \rho\ (\{\mathcal{H}_t\ x\},\ t) = \hat{\mathcal{H}}_t\ \rho\ (\{x\},\ t) = \rho_t(\{x\},\ t) \qquad \text{(XII.28)}$$

(unde $\hat{\mathcal{H}}_t$ acționează cf. (XII.10) numai asupra variabilelor canonice $\{x\}$) și următoarea expresie locală (cunoscută sub numele de ecuația lui Liouville)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ \rho(\{x_t\},\ t) = \hat{H}\ \rho\ (\{x_t\},\ t) + \frac{\partial \rho(\{x_t\},\ t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(XII.29)}$$

sau

$$\frac{\partial \rho_t\ (\{x\},\ t)}{\partial t} = \{H,\ \rho_t\ (\{x\},\ t)\} \equiv \hat{L}\ \rho_t\ (\{x\},\ t) = -\hat{H}\ \rho_t\ (\{x\},\ t) \qquad \text{(XII.29')}$$

($\hat{L} = \hat{H}$ se numește liouvillian).

Rescriind (XII.28) sub forma echivalentă

$$\rho\ (\{\mathcal{H}_{-t}\ x\},\ 0) \equiv \hat{\mathcal{H}}_{-t}\ \rho\ (\{x\},\ 0) = \rho\ (\{x\},\ t) \qquad \text{(XII.28')}$$

obținem direct o exprimare a soluției ecuației lui Liouville la momentul t în tot spațiul fazelor cînd se dă ρ la momentul inițial în tot spațiul fazelor. $\rho(\{x\},\ 0)$ și $\rho(\{x\},\ t)$ reprezintă valorile lui ρ în aceeași s.d. $\{x\}$ la momentele 0 respectiv t. Operatorul de evoluție pentru ecuația Liouville (notat în continuare cu $\hat{U}$) cu proprietatea

$$\rho(x,\ t) = \hat{U}(t)\ \rho\ (x,\ 0) \qquad \text{(XII.30)}$$

se identifică astfel cu $\hat{\mathcal{H}}_{-t}$

$$\hat{U}(t) = \hat{\mathcal{H}}_{-t} \qquad \text{(XII.31)}$$

Dacă ansamblul statistic este staționar (la echilibru) adică valoarea lui ρ într-o s.d. $\{x\}$ nu depinde explicit de timp, adică de momentul de timp la care a fost realizată aceea s.d., atunci

$$\rho(\{x\}) = \rho(\{x_t\}) = \hat{\mathcal{H}}_t\ \rho_t\ (\{x\}) = \rho_t(\{x\} \quad \text{(pentru orice } t \text{ și } \{x\}). \qquad \text{(XII.28)}$$

Exemplificînd (XII.28') în cazul unui sistem ideal, descris de hamiltonianul (XII.23), pe baza relației (XII.27) obținem

$$\rho(\{\vec{r}_k, \vec{p}_k\},\ t) = \hat{\mathcal{H}}_{-t}\ \rho(\{\vec{r}_k, \vec{p}_k\},\ t) = \rho\ (\{\vec{r}_k - \vec{p}_k/m\ t, \vec{p}_k\},\ 0) \qquad \text{(XII.32)}$$

adică păstrarea valorii lui ρ în cursul mișcărilor uniforme ale particulelor sistemului ideal.

Vom examina ecuația (sau sistemul, cînd f este multicomponentă)

$$\frac{\partial}{\partial t} f = A f, \quad f(t=0) = f_0 \equiv f(0) \tag{XII.33}$$

unde A este un operator liniar independent de timp [1].
Soluția ecuației (XII.33) poate fi exprimată formal ca

$$f(t) = \hat{\mathscr{A}}_t \, f(0) \tag{XII.34}$$

unde $\hat{\mathscr{A}}$ este un operator liniar de „evoluție a lui f" care satisface ecuația și condiția [2]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \hat{\mathscr{A}}_t = A \, \hat{\mathscr{A}}_t = \hat{\mathscr{A}}_t \, A \; ; \; \hat{\mathscr{A}}_{t=0} = I. \tag{XII.35}$$

Operatorul

$$\mathscr{A}_t \equiv \exp\,(tA) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} A^n \tag{XII.36}$$

satisface aceeași ecuație (35) cu aceeași condiție inițială ca și $\hat{\mathscr{A}}_t$ și cînd $\mathscr{A}_t f(0)$ există atunci

$$\mathscr{A}_t f(0) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0) = f(t) \tag{XII.37}$$

Urmărind și obținerea unei reprezentări integrale pentru operatorul de evoluție $\hat{\mathscr{A}}_t$, introducem operatorul rezolventă asociat lui A. Transformata Laplace (modificată) a lui $f(t)$ se definește prin

$$\mathrm{Lap}\,\{f(t)\} \equiv f(z) \equiv \int_0^{\infty} \mathrm{d}t \cdot e^{-izt} f(t) \qquad (z - \text{complex}) \tag{XII.38}$$

presupunînd că integrala improprie din membrul drept este convergentă. Formula de inversare este atunci de forma

$$f(t) = (2\pi)^{-1} \int_C \mathrm{d}z \cdot e^{-izt} f(z) \qquad (t>0\,;\; f(t) \text{ continuă în } t) \tag{XII.39}$$

---

[1]) În unele cazuri (cu f — multicomponentă) el este reprezentat ca o matrice ale cărei elemente sînt operatori liniari: matricea A acționează algebric asupra „vectorului" f și elementele ei acționează ca operatori asupra componentelor lui f; se subînțelege că aceste componente sînt elemente ale unui spațiu liniar în care acționează operatorii elemente de matrice.

[2]) Ca și (XII.8), (XII.35) rezultă din faptul că transformările $\hat{\mathscr{A}}_t$, acționînd ca operatori de translație în timp, formează un grup uniparametric cu generatorul $A = \left.\dfrac{d\hat{\mathscr{A}}_t}{dt}\right|_{t=0}$.

unde C include paralela cu axa Re z aflată deasupra tuturor punctelor de singularitate ale lui $f(z)$. (Definiţia anterioară a lui $f(z)$ diferă de definiţia obişnuită a transformatei Laplace prin substituţia variabilei z din ultima cu iz, fapt ce explică şi modificarea conturului de integrare).

Calcularea lui $\mathrm{Lap}\left\{\frac{\partial f}{\partial t}\right\}$ din $\mathrm{Lap}\{f(t)\}$ devine o operaţie algebrică; într-adevăr

$$\mathrm{Lap}\left\{\frac{\partial}{\partial t} f(t)\right\} \equiv \int_0^\infty \mathrm{d}t \cdot e^{izt} \frac{\partial}{\partial t} f(t) = [e^{izt} f(t)] - \int_0^\infty \mathrm{d}t \cdot e^{izt}\, izf(t) =$$

$$= -f(0) - iz\tilde{f}(z) \qquad \text{(XII.40)}$$

(dacă $\lim_{t\to\infty} e^{izt} f(t) = 0$).

Calculăm acum transformata Laplace a ambilor membri (XII.33); ţinînd cont de (XII.40 şi 39) se obţine succesiv

$$-iz\tilde{f}(z) = f(0) + A\,\tilde{f}(z); \quad \tilde{f}(z) = [-A - izI]^{-1} f(0); \qquad \text{(XII.41)}$$

$$f(t) = \left\{(2\pi)^{-1} \int_C \mathrm{d}z \cdot e^{-izt} [-A - iz]^{-1}\right\} f(0). \qquad \text{(XII.42)}$$

Comparînd (XII.42), cu (XII.34) rezultă

$$\hat{\mathscr{A}}_t = (2\pi)^{-1} \int_C \mathrm{d}z \cdot e^{-izt}\, \mathscr{R}(z) \qquad \text{(XII.43)}$$

unde

$$\mathscr{R}(z) \equiv [-A - izI]^{-1}; \quad (-iz\,\mathscr{R}(z) = I + A\,\mathscr{R}(z)) \qquad \text{(XII.44)}$$

este operatorul rezolventă. Soluţia ecuaţiei neomogene

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = A f(t) + g(t) \qquad \text{(XII.45)}$$

cu condiţia iniţială (33) şi $g(t)$ presupuse date poate fi exprimată cu ajutorul aceluiaşi operator $\hat{\mathscr{A}}_t$ (definit de (XII.35) sau eventual (XII.36)) în felul următor

$$f(t) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0) + \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \hat{\mathscr{A}}_\tau\, g(t-\tau) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0) + \int_0^t \mathrm{d}\tau \cdot \hat{\mathscr{A}}_{t-\tau}\, g(\tau)$$

$$\text{(XII.46)}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Derivînd în raport cu t, ţinînd cont că t apare şi ca limită de integrare şi în integrand şi folosind proprietăţile (XII.35) se deduce că membrul drept al relaţiei verifică ecuaţia (XII.45) cu condiţia iniţială (XII.33).
Formal, vom trata orice ecuaţie de tipul

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t) = A\, f(t) + B(t)\, f(t) \tag{XII.47}$$

unde $B(t)$ este un operator liniar dependent explicit de timp, ca o ecuaţie de tipul (XII.45) cu $g(t) = B(t) \cdot f(t)$. Evident, atunci soluţia (XII.46) este de fapt o ecuaţie integrală liniară pentru f

$$f(t) = \hat{\mathscr{A}}_t\, f(0) + \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \hat{\mathscr{A}}_\tau B(t-\tau) \cdot f(t-\tau) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0) + \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \hat{\mathscr{A}}_{t-\tau}\, B(\tau) f(\tau). \tag{XII.48}$$

Vom folosi acest procedeu atunci cînd hamiltonianul sistemului conţine o parte $H^1(t)$ dependentă explicit de timp, identificînd A cu operatorul liouvillian asociat termenului hamiltonian H independent de timp şi $B(t)$ cu $H^1(t)$. Termenul integral din (XII.48) apare atunci ca un termen corectiv care descrie modificarea dinamicii $\hat{\mathscr{A}}_t f(0)$ pe care ar avea-o sistemul cu hamiltonianul H, modificare cauzată de prezenţa „perturbaţiei" $H^1(t)$. Dacă perturbaţia $H^1(t)$ este peste tot mică şi t este de asemenea mic, atunci putem opera cu aproximaţii de diferite ordine, în raport cu $H^1(t)$, aproximaţii obţinute prin iteraţie

$$f^\circ(t) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0);\quad f^1(t) = \hat{\mathscr{A}}_t f(0) + \int_0^t \mathrm{d}\tau \cdot \hat{\mathscr{A}}_{t-\tau} B(\tau) \hat{\mathscr{A}}_\tau f(0);\ \text{etc.} \tag{XII.49}$$

Putem adapta rezultatele formale anterioare la cazul cînd apar condiţii asimptotice. Astfel, în fizica statistică se întîlnesc deseori ecuaţii Liouville de tipul

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = [H + H^1(t),\ f(t)] = \hat{L} f(t) + L^1(t) \cdot f(t) \quad (A \equiv \hat{L},\ B(t) \equiv L^1(t)) \tag{XII.50}$$

cu $H^1(t)$ o perturbaţie dependentă explicit de timp, introdusă adiabatic

$$\lim_{t \to -\infty} H^1(t) = 0 \tag{XII.51}$$

pe un ansamblu statistic care în trecutul îndepărtat (cînd începea perturbaţia) se afla într-o stare de echilibru (staţionară), adică $\lim_{t \to -\infty} f(t) \equiv f(-\infty)$ are proprietatea

$$\hat{L} f(-\infty) = [H f(-\infty)] = 0. \tag{XII.52}$$

Notînd cu $\hat{U}(t)$ operatorul de evoluție asociat ecuației lui Liouville pentru hamiltonianul neperturbat și folosind (XII.52), putem rescrie (XII.49) astfel

$$f(t) = f(-\infty) + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \cdot \hat{U}(t-\tau)\, L^1(\tau))\, f(\tau). \qquad \text{(XII.53)}$$

Operatorul $\hat{U}(t)$ (sau echivalent $\hat{\mathscr{H}}_{-t}$) pot fi folosiți pentru trecerea la altă „descriere" prin efectuarea unei transformări canonice, așa cum erau folosiți în general operatorii $\mathscr{G}_\alpha$.

O descriere echivalentă a dinamicii anterioare poate fi realizată cu noile funcții

$$f_\tau(t) \equiv \hat{U}(-\tau) f(t) = \hat{\mathscr{H}}_\tau f(t)\,;\; H^1_\tau(t) \equiv \hat{U}(-\tau) H^1(t) = \hat{\mathscr{H}}_\tau H^1(t). \qquad \text{(XII.54)}$$

Proprietățile mediilor pe ansamblele statistice. Încheiem acest paragraf cu expunerea cîtorva proprietăți importante ale integralelor pe spațiul fazelor, frecvent folosite în fizica statistică, rezultate imediat din proprietățile operatorilor $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$. (De cele mai multe ori, ca operatori $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$ vom alege operatorii $\hat{\mathscr{H}}_t$ asociați hamiltonianului total sau numai unei părți a acestuia — hamiltonianului liber neperturbat sau, cînd cel total conține un termen dependent explicit de timp, părții care nu depinde explicit de timp.)

Fie E, F etc. funcții dinamice astfel ca produsul lor să fie integrabil pe spațiul fazelor și fie $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$ un operator (de tip (XII.10)) asociat unei f.d. G, pentru care $\{\mathscr{G}_\alpha\, x\}$ există. Atunci

$$\int_\Gamma \mathrm{d}\{x\}\, \hat{\mathscr{G}}_\alpha E(\{x\})\, \hat{\mathscr{G}}_\alpha F(\{x\}) \ldots = \int_\Gamma \mathrm{d}\{x\}\; E(\{x\})\, F(\{x\}) \ldots \qquad \text{(XII.57)}$$

Demonstrația este directă: transformările $\{x\} \to \{x_\alpha\} \equiv \{\mathscr{G}_\alpha x\}$ fiind canonice, libere și de valență 1, volumul din spațiul fazelor este un invariant integral al acestora

$$\mathrm{d}\{x_\alpha\} = \mathrm{d}\{x\}. \qquad \text{(XII.58)}$$

Ținînd cont de definiția $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$, primul membru din (XII.57) se poate scrie

$$\int_\Gamma \mathrm{d}\{x_\alpha\}\, E(\{x_\alpha\})\, F(\{x_\alpha\}) \ldots = \int_\Gamma \mathrm{d}\{x\}\, E(\{x\}\, F(\{x\}) \ldots \qquad \text{(XII.59)}$$

Fie produsul $E \cdot F \cdot G$ ($E, F, G \in \mathscr{D}$) integrabil pe spațiul fazelor, cu E o integrală a mișcării cu un hamiltonian H care nu depinde explicit de timp ($\hat{H}E \equiv [E, H] = 0$). (În particular ea poate fi densitatea de probabilitate ρ pe un ansamblu statistic de echilibru.) Atunci

$$I(t_1, t_2) \equiv \int_\Gamma \mathrm{d}\{x\} \cdot E(\{x\}\, F(\{x_{t_1}\})\, G(\{x_{t_2}\}) \equiv \int_\Gamma \mathrm{d}x\, E(x)\, (\hat{\mathscr{H}}_{t_1} F(x)\, (\hat{\mathscr{H}}_{t_2} G(x)) \equiv$$

$$\equiv f(t_2 - t_1) \qquad \text{(XII.60)}$$

adică $I(t_1, t_2)$ nu depinde de alegerea momentului inițial. În (XII.60), prin definiție

$$\{x_{t_{1,2}}\} \equiv \{\hat{\mathscr{H}}_{t_{1,2}} x\} \text{ deci } \{x_{t_2}\} = \{\mathscr{H}_{t_2 - t_1} x_{t_1}\} \equiv \{x_1(t_2 - t_1)\} (x_1 \equiv x_{t_1}) \quad \text{(XII.61)}$$

sînt subînțelese ca funcții de x și $t_{1,2}$. Folosind (XII.57 și 61), precum și egalitatea

$$E(\{x\}) = E(\{x_{t_1}\}) \equiv \hat{\mathscr{H}}_{t_1} E(\{x\}) \quad \text{(XII.62)}$$

se obține

$$I(t_1, t_2) = \int_\Gamma \mathrm{d}\{x_1\}\, E(\{x_1\})\, F(\{x_1\})\, G(\{x_1(t_2 - t_1)\}) \equiv f(t_2 - t_1). \quad \text{(XII.63)}$$

În particular, proprietatea (XII.60) arată că în stările de echilibru corelațiile temporale (medii ale produselor de funcții dinamice luate la momente arbitrare) depind numai de diferența argumentelor temporale considerate în corelație.

Proprietățile amintite ale integralelor pe spațiul fazelor precum și proprietățile operatorilor $\hat{\mathscr{H}}_t$ permit trecerea la diferite „descrieri" ale fizicii statistice precum și deducerea imediată a unor proprietăți ale mediilor pe ansamblu statistic. Considerăm întîi mediile funcțiilor dinamice care nu depind explicit de timp, pe un ansamblu statistic nestaționar, pentru care densitatea de probabilitate ρ depinde explicit de timp.

Media lui E pe ansamblul statistic [1], la momentul t este

$$\langle E \rangle_t = \int \mathrm{d}x \cdot E(x)\ \rho(x, t). \quad \text{(XII.64)}$$

Folosim acum proprietatea (XII.57), identificînd $\hat{\mathscr{G}}_\alpha$ cu $\hat{\mathscr{H}}_t$ (care acționează numai asupra variabilelor canonice x) și ținem cont de (XII.28); rezultă

$$\langle E \rangle_t = \int \mathrm{d}x \cdot (\hat{\mathscr{H}}_t E(x))(\hat{\mathscr{H}}_t \rho(x, t)) = \int \mathrm{d}x\, E_t(x) \cdot \rho\,(x, 0). \quad \text{(XII.65)}$$

Aceste expresii echivalente, sugerează două descrieri ale fizicii statistice clasice: prima, analogă descrierii Schrödinger, în care f.d. sînt considerate independente de timp iar „starea" ρ variază în timp și a doua, analogă descrierii Heisenberg, în care f.d. variază în timp iar „starea" ρ este independentă de timp și egală cu densitatea la momentul inițial.

[1] În integralele de mediere în locul elementului $\mathrm{d}x \equiv \mathrm{d}\{x\}$ apare un element care diferă de primul printr-o constantă.

UNIV. „AL. I. CUZA" BIBL. DE FIZICĂ

Aceste descrieri nu au fost introduse de dragul unor analogii formale; unele proprietăți exprimate greoi într-o reprezentare, devin evidente în cealaltă.

Să considerăm de exemplu derivata temporală a mediei $\langle E\rangle_t$. În descrierea (XII.65) se deduce direct prin derivare

$$\frac{d}{dt}\langle E\rangle_t = \int dx[H(x),\ E_t(x)]\ \rho(x,\ 0) = \int dx\cdot\{[H(x),\ E(x)]\}_t\ \rho(x,\ 0) = \left\langle \frac{dE}{dt}\right\rangle_t . \tag{XII.66}$$

Cititorul poate deduce aceeași relație în descrierea (XII.64), după derivarea lui (XII.64), introducerea parantezei Poisson care exprimă $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, integrarea prin părți (sau aplicarea teoremei lui Green) și anularea termenilor care conțin ρ_q sau $p = \infty$.

Dacă variabila dinamică E depinde explicit de timp, atunci prin definiție

$$\langle E\rangle_t \equiv \int dx\, E(x,\ t)\cdot\rho(x,\ t). \tag{XII.67}$$

Folosind proprietățile (XII.57) (cu $\hat{\mathcal{G}}_\alpha \equiv \hat{\mathcal{H}}_t$) și (XII.28) se obține „descrierea" Heisenberg"

$$\langle E\rangle_t = \int dx(\hat{\mathcal{H}}_t E(x,\ t))\cdot(\hat{\mathcal{H}}_t\rho(x,\ t)) = \int dx\cdot E_t(x,\ t)\ \rho(x,\ 0) \tag{XII.68}$$

unde

$$E_t(x,\ t) \equiv \hat{\mathcal{H}}_t E(x,\ t) \equiv E(\mathcal{H}_t x,\ t) \tag{XII.69}$$

este variabila dinamică în noua descriere. Derivînd (XII.68) se obține

$$\frac{d}{dt}\langle E\rangle_t = \int dx \frac{d}{dt}(\hat{\mathcal{H}}_t E(x,\ t))\rho(x,\ 0) = \int dx\cdot\hat{\mathcal{H}}_t\left\{\hat{H}\,E(x,\ t) + \frac{\partial E}{\partial t}\right\}\rho(x,\ 0) =$$

$$= \int dx\,\hat{\mathcal{H}}_t\left(\frac{dE}{dt}\right)\cdot\rho(x,\ 0) \equiv \left\langle\frac{dE}{dt}\right\rangle_t . \tag{XII.70}$$

Lăsăm cititorului deducerea aceleiași relații, pe baza definiției (XII.68) și a proprietăților asimptoitice ale lui ρ.

În cazul ansamblelor statistice staționare (în echilibru) cînd

$$\hat{\mathcal{H}}_t\rho(x) = \rho(x);\quad \hat{H}\rho \equiv [\rho,\ H] = 0;\quad \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0\right) \tag{XII.71}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se deduce simplu că mediile f.d. care nu depind explicit de timp sînt constante în timp (v. (XII.65).

Cele mai multe din rezultatele anterioare pot fi transpuse direct în cazul sistemelor cuantice după regulile:

a) paranteza Poisson $\to \frac{1}{i\hbar}$ comutator

b) operatorul de evoluţie $\hat{\mathscr{H}}_t$ cu acţiunea $\hat{\mathscr{H}}_t E(\{x\}) = E(\{\exp(t\hat{H})x\})$ $\to$ operatorul de evoluţie $U(0, t)$ cu acţiunea $U(0, t)\, E = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} E e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$.

c) operaţia de mediere $\int d\{x\} \cdot \rho \ldots \to$ operaţia de mediere $\mathrm{Tr}(\hat{\rho} \ldots)$

La baza acestor analogii stă ecuaţia de evoluţie Liouville-von Neumann:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar}[H, \hat{\rho}]. \tag{XII.72}$$

Proprietăţile (XII.4—4‴) se referă şi la comutator. Din (4.4‴) şi proprietatea evidentă

$$\mathrm{Tr}([A, B]) = 0 \tag{XII.73}$$

rezultă imediat

$$\mathrm{Tr}(E[F, G]) = \mathrm{Tr}([G, E]F) \tag{XII.74}$$

şi luînd $E \equiv \hat{\rho}$ rezultă

$$\mathrm{Tr}([G, \rho]F) = \langle [F, G] \rangle. \tag{XII.75}$$

Dacă ρ este soluţie staţionară (de echilibru), adică satisface ecuaţia $[H, \hat{\rho}] = 0$, luînd $G = H$ se obţine

$$\langle [F, H] \rangle = 0. \tag{XII.76}$$

O relaţie de tipul (XII.75) se poate deduce şi în cazul clasic dacă se mediază (4‴) şi se ţine cont că

$$\langle [\rho F, G] \rangle \equiv \int \prod_i dq_i dp_i \sum_j (\partial_{q_j} \rho F)\cdot(\partial_{p_j} G) - (\partial_{p_j} \rho F)(\partial_{q_j} G) = 0 \tag{XII.77}$$

pe baza anulării lui ρ în limitele $p, q \to \infty$. Alegînd apoi $G = H$, în cazul staţionar ($[H, \rho] = 0$) rezultă o ecuaţie de tip (XII.76). Deoarece în teoria cinetică, mai ales, folosim argumente de invarianţă a dinamicii faţă de inversia timpului, facem cîteva precizări în legătură cu această simetrie în mecanica clasică (vezi şi §XI.1.)[1]. Definim pe Γ acţiunea unui operator

[1]) Pentru definirea inversiei temporale în mecanica cuantică v. A. Messiah, *Mecanica cuantică*, vol. II, Cap. XV, Editura ştiinţifică, 1964.

$\mathcal{T}$ (operator de inversie temporală a stărilor) prin shimbarea numai a sensurilor impulsurilor tuturor particulelor

$$\mathcal{T}\{x\} \equiv \mathcal{T}\{\vec{r}, \vec{p}\} = \{\vec{r}, -\vec{p}\} \tag{XII.78}$$

Fie $\{x_t\} = \{\vec{r}_t, \vec{p}_t\}$ s.d. a unui sistem la momentul t. Aceasta înseamnă că la momentul $t - \tau$ sistemul era în s.d. $\{x_{t-\tau}\}$, deoarece $\{\hat{\mathcal{H}}_\tau x_{t-\tau}\} = \{x_t\}$.

Legile dinamice se numesc invariante în raport cu inversia temporală dacă evoluția sistemului este astfel că dacă s.d. la momentul t este $\mathcal{T}\{x_t\}$, atunci s.d. atinsă la momentul $t + \tau$ este tocmai inversia temporală $\mathcal{T}\{x_{t-\tau}\}$ a stării $\{x_{t-\tau}\}$ pe care a avut-o sistemul la momentul $t - \tau$ pentru a ajunge în starea $\{x_t\}$ la momentul t.

Cu alte cuvinte, în acest caz, operatorul de evoluție are proprietatea

$$\mathcal{H}_\tau(\mathcal{T}\{x_t\}) = \mathcal{T}\{x_{t-\tau}\} \equiv \mathcal{T}(\mathcal{H}_{-\tau}\{x_t\}). \tag{XII.79}$$

Extinderea $\hat{\mathcal{T}}$ a operatorului $\mathcal{T}$ la algebra comutativă a f.d. se definește prin

$$\hat{\mathcal{T}} E(\{x\}) = E(\mathcal{T}\{x\}). \tag{XII.80}$$

și vom considera numai f.d. cu „paritate" determinată, adică cu proprietatea

$$\hat{\mathcal{T}} E(\{x\}) = \varepsilon_E E(\{x\}). \tag{XII.81}$$

Din definiție însă $\mathcal{T}(\mathcal{T}\{x\}) = \{x\}$, deci $\hat{\mathcal{T}}(\hat{\mathcal{T}} E(x)) = \varepsilon_E^2 E(x) = E(x)$ și $\varepsilon_E^2 = 1$, $\varepsilon = \pm 1$, ceea ce corespunde unor funcții pare, respectiv impare de impulsuri. Vom cere $\varepsilon_H = 1$ și $\varepsilon_{\rho_0} = 1$ (ρ_0 — distribuție staționară), ultima proprietate fiind evidentă dacă $\rho_0 \sim \exp(-\beta H)$, și considerăm funcția (media pe ansamblul staționar)

$$f(t_2 - t_1) \equiv \langle A_{t_1} B_{t_2} \rangle^0 \equiv \int \mathrm{d}\{x\}\, A_{t_1}(\{x\})\, B_{t_2}(\{x\})\, \rho_0(\{x\}). \tag{XII.82}$$

Este evident din (XII.78) că transformarea $\{x\} \to \mathcal{T}\{x\}$ lasă invariant volumul din spațiul fazelor, modulul jacobianului transformării fiind egal cu unitatea. În aceste condiții, prin schimbarea de variabile $\{x\} \to \mathcal{T}\{x\} \equiv \equiv \{\bar{x}\}$ în (XII.82) rezultă

$$f(t_2 - t_1) = \int \mathrm{d}x \cdot A_{t_1}(\bar{x}) \cdot B_{t_1}(\bar{x})\, \rho_0(\bar{a}) = \int \mathrm{d}x \cdot A_{t_1}(\bar{x}) \cdot B_{t_2}(\bar{x})\, \rho_0(x) =$$

$$= \langle A_{t_1}(\bar{x}) \cdot B_{t_2}(\bar{x}) \rangle^0. \tag{XII.83}$$

BCUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ

Pe de altă parte

$$A_{t_1}(\bar{x}) = A_{t_1}(\tau\{x\}) = \hat{\mathscr{H}}_{t_1} A(\mathscr{T}\{x\}) = A(\hat{\mathscr{H}}_{t_2}\mathscr{T}\{x\}) = A(\mathscr{T}\hat{\mathscr{H}}_{-t_1}\{x\}) =$$
$$= A(\mathscr{T}\{x_{-t_1}\}) = \varepsilon_A A_{-t_1}(\{x\}); \quad B_{t_2}(\mathscr{T}\{x\}) = \varepsilon_B B_{-t_1}(\{x\}) \qquad \text{(XII.84)}$$

deci

$$f(t_2 - t_1) = \langle A_{t_1}(\mathscr{T}\{x\}) \cdot B_{t_2}(\mathscr{T}\{x\})\rangle^0 = \varepsilon_A\varepsilon_B\langle A_{-t_1}\{x\}) \cdot B_{-t_1}(\{x\})\rangle^0 =$$
$$= \varepsilon_A\varepsilon_B f(t_1 - t_2) \qquad \text{(XII.85)}$$

Se poate arăta simplu că ultima proprietate este adevărată şi dacă în locul lui $A_{t_1} \cdot B_{t_2}$ se ia $[A_{t_1}, B_{t_2}]$. O situaţie specială apare cînd sistemul interacţionează cu un cîmp magnetic. Prin transformarea $\{\vec{r}, \vec{p}\} \to \{\vec{r}, -\vec{p}\}$ forţa Lorenz care acţionează asupra unei sarcini îşi schimbă sensul în punctul r şi particula nu mai poate ajunge la momentul $t + \tau$ în starea $(\vec{r}_{t-\tau}, -\vec{p}_{t-\tau})$ decît dacă asociem transformării $\mathscr{T}$ şi transformarea $\vec{H} \to -\vec{H}$. De aceea, în prezenţa cîmpului magnetic, ultima relaţie trebuie substituită cu

$$f(t)_{\vec{H}} = \varepsilon_A\varepsilon_B f(-t)_{-\vec{H}}. \qquad \text{(XII.86)}$$

XII.2. ECUAŢIILE BORN-BOGOLIUBOV-GREEN-KIRKWOOD-YVON

Rezultatele obţinute în capitolul XI au fost mereu examinate din punctul de vedere al ecuaţiei lui Liouville

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_N = [H, \rho_N]. \qquad \text{(XII.87)}$$

Referirile la ea au implicat mereu dificultăţi de compatibilitate a rezultatelor statistice cu cele dinamice.

O apreciere mai obiectivă a compatibilităţii dintre rezultatele şi ipotezele statistice şi ecuaţia lui Liouville implică o examinare mai atentă a acestei ecuaţii.

În fizica statistică, ecuaţia (XII.1) este transpusă în mai multe forme echivalente şi anume ca dinamică a densităţilor de probabilitate reduse (lanţul de ecuaţii Born-Bogoliubov-Green-Kirkwood-Yvon sau BBGKY) şi ca dinamică a funcţiilor de corelaţie.

Vom presupune că fiecare particulă are trei grade de libertate şi că

$$\vec{x}_j \equiv \{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}; \; H = H^0 + H^e + H'; \; H^0 + H^e \equiv \tilde{H} = \sum_j \tilde{H}_j;$$

$$H^0 = \sum_j H_j^0; \; H_j^0 = \vec{p}_j^2/2m; \; H^e = \sum_j H_j^e; \; H_j^e = H_j^e(\vec{r}_j, \vec{p}_j); \; \tilde{H}_j = \tilde{H}_j^0 + H_j^e;$$

$$H' = \sum_{j>n}^{N}\sum V_{jn}(r_{jn}). \qquad \text{(XII.88)}$$

Rescriem (XII.87) sub forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\rho_N = \hat{L}\rho_N(\equiv -\hat{H}\,\rho_N) = \tilde{L}\rho_N + L'\rho_N = \sum_j^N (L_j^0 + L_j^e)\,\rho_N + \sum_{j<n}^N \sum L'_{jn}\,\rho_N. \tag{XII.89}$$

Presupunînd toate particulele identice, ρ_N este simetrică în raport cu permutarea stărilor dinamice uniparticulă, adică simetrică în raport cu permutarea oricăror indici i, j ai variabilelor x. Această simetrie se conservă în timp, datorită simetriei hamiltonianului.

Ţinînd cont de normarea densităţii ρ_N în spaţiul fazelor, vom cere anularea ei atît pe frontierele (sistemului) din spaţiul configuraţiilor cît şi la infinit, în spaţiul impulsurilor (coordonatele lui $\vec{p}_j = \pm\,\infty$). (De asemenea, pentru a asigura convergenţa integralelor care apar în urma integrării pe spaţiul fazelor a membrului drept al ecuaţiei (XII.87), vom cere anularea derivatelor lui ρ_N în aceleaşi limite.) Pe baza teoremei lui Green rezultă atunci anularea tuturor termenilor de tipul

$$\int \mathrm{d}\vec{r}_j\;\partial_{\vec{r}_j}\rho_N, \qquad \int \mathrm{d}\vec{p}_j \cdot \partial_{\vec{p}_j}\rho_N \tag{XII.91}$$

ceea ce implică

$$\int \mathrm{d}\vec{x}_j\, L_j^{0,e}\,\rho_N = 0, \qquad \int \mathrm{d}\vec{x}_j\,\mathrm{d}\vec{x}_n\, L'_{jn}\,\rho_N = 0. \tag{XII.92}$$

Deducem acum ecuaţiile satisfăcute de densităţile reduse (marginale) pentru s particule. Aceste densităţi se obţin integrînd ρ în raport cu coordonatele canonice ale $N - s$ particule. Se introduc densităţile reduse „specifice" [1]

$$\rho_s(\vec{x}_{1:s},\, t) \equiv \int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} \ldots \mathrm{d}\vec{x}_N\;\rho_N\,(\vec{x}_{1:N},\, t)\;;\quad \left(\int \mathrm{d}\vec{x}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{x}_s\;\rho_s = 1\right) \tag{XII.93}$$

şi densităţile reduse „generice"

$$f_s(x_{1:s},\, t) \equiv \frac{N!}{(N-s)!}\,\rho_s\;;\quad \left(\int \mathrm{d}\vec{x}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{x}_s f_s = \frac{N!}{(N-s)!}\right). \tag{XII.94}$$

Justificarea iniţială a introducerii densităţilor reduse este simplă : funcţiile dinamice cu care operăm se pot reprezenta ca o sumă de funcţii ireductibile dependente de un număr relativ mic de stări dinamice uniparticulă

[1] Evident, informaţia statistică completă e conţinută în ρ_N, funcţiile parţiale conţinînd o informaţie mai redusă ; de asemenea f_p conţine o informaţie mai redusă decît f_s, dacă $p<s$. Cunoscînd f_s se poate construi $f_s = (N-s)!\,[(N-p)!]^{-1}\int \mathrm{d}x_{p+1}\ldots\mathrm{d}x_s\,f_s$. Inversa nu e adevărată.

(v. de exemplu (XII.88)). Mediile statistice ale termenilor dependenți de s particule se pot calcula cu densitățile reduse ρ_s sau f_s. Funcțiile dinamice de interes fizic sînt simetrice (în raport cu permutarea stărilor dinamice uniparticulă).

Reprezentînd o mărime dinamică simetrică cu ajutorul funcțiilor simetrice s-particulă D_s, ireductibile la D_p, $p < s$, obținem următoarea formă generală pentru o funcție dinamică

$$D(\vec{x}_{1:N}) = \sum_{s=0}^{N} D_s = \sum_{j_1<j_2<\cdots<j_s} \sum d_s(\vec{x}_{j_1:s}) = \sum_{j_1\neq j_2\neq\cdots j_s} d_s(\vec{x}_{j_1:s}) \qquad \text{(XII.95)}$$

și media

$$\langle D\rangle = \sum_{s=0}^{N} \frac{1}{s!} \int \mathrm{d}\vec{x}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{x}_s \; d_s(\vec{x}_{1:s}) \cdot f_s(\vec{x}_{1:s}) \cdot \qquad \text{(XII.96)}$$

În general, $D_s = 0$ pentru $s > 2$. Cu toate acestea, determinarea în principiu a funcțiilor f_s (s-mic) implică cunoașterea funcțiilor de indice superior, deoarece, așa cum vom vedea, ecuațiile satisfăcute de funcțiile f_s ($s < N$) nu sînt închise, în ele apărînd f_{s+1}. Pentru a determina f_s trebuie cunoscută f_{s+1}; pentru a determina f_{s+1} trebuie cunoscută f_{s+2} ș.a.m.d. Aceasta este proprietatea esențială a lanțului de ecuații BBGKY. Pentru a deduce ecuația care conține $\frac{\partial f_s}{\partial t}$, se înmulțește (XII.89) cu $N!/(N-s)!$ și se integrează în raport cu $\vec{x}_{s+1:N}$. Se obține

$$\frac{\partial}{\partial t} f_s(\vec{x}_{1:s}) = \frac{N!}{(N-s)!} \int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} \ldots \mathrm{d}\vec{x}_N \left[\sum_{j}^{N} (L_j^o + L_j^e)\, \rho_N + \sum_{j<n} \sum L'_{jn}\, \rho_N \right] \cdot \qquad \text{(XII.97)}$$

Dacă în (XII.14), $j \in \{1, 2, \ldots, s\}$, atunci operatorul $L_i^o + L_j^e$ poate fi scos în fața integralei, iar pentru $j \in \{s+1, s+2, \ldots, N\}$ contribuția termenilor care conțin $L_j^o + L_j^e$ se anulează, pe baza primei proprietăți (XII.92). Contribuția termenilor care conțin $L_j^o + L_j^e$ este deci

$$\sum_{j=1}^{s} (L_j^o + L_j^e)\; f_s(\vec{x}_{1:s},\; t). \qquad \text{(XII.98)}$$

Pentru termenii care conțin L'_{jn} sînt posibile următoarele trei situații:

1) j și n aparțin grupului $\{1, 2, \ldots, s\}$ și operatorii L'_{jn} pot fi scoși în fața integralei din (XII.97):

2) j și n aparțin grupului $\{s+1, s+2, \ldots, N\}$ și contribuțiile termenilor respectivi se anulează pe baza celei de a doua proprietăți (XII.92);

3) $j \in \{1, 2, \ldots, s\}$ și $n \in \{s+1, s+2, \ldots, N\}$ și e generată funcția f_{s+1}. Într-adevăr, ținînd cont că ρ_N este simetrică, se obține succesiv

$$\frac{N!}{(N-s)!}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} \ldots \mathrm{d}\vec{x}_N \sum_{j=1}^{s}\sum_{n=s+1}^{N} L'_{jn}\rho_N =$$

$$= \frac{N!}{(N-s)!}\mathrm{d}\vec{x}_{s+1} \ldots \vec{dx}_N \sum_{j=1}^{s}(N-s)\, L'_{js+1}\, \rho_N =$$

$$= \frac{N!}{[N-(s+1)]!}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} \ldots \mathrm{d}\vec{x}_N \sum_{j=1}^{s} L'_{js+1}\rho_N = \sum_{j=1}^{s}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} L'_{js+1} f_{s+1}(\vec{x}_{1:s+1}). \tag{XII.99}$$

Adunînd (XII.98 și 99) se obține ecuația

$$\frac{\partial}{\partial t} f_s(\vec{x}_{1:s}, t) = \left[\sum_{j=1}^{s}(L_j^0 + L_j^e) + \sum_{j<n}^{s}\sum L'_{jn}\right] f_s(x)_{1:s},\ t) +$$

$$+ \sum_{j=1}^{s}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1}\, L'_{j\,s+1} f_{s+1}(\vec{x}_{1:s+1}, t). \tag{XII.100}$$

Variind s de la 1 pînă la N se obține lanțul de ecuații BBGKY. (Pentru $s = 0$ se obțin ecuația trivială $\frac{\partial}{\partial t} f_0 = 0$; pentru $s = N$ se obține ecuația Louville (XII.89), deoarece ultima sumă e nulă : $L'_{jN+1}\, f_N = 0$) Ținînd cont de definiția operatorilor L și de forma termenilor din funcția lui Hamilton, (XII.100) se mai scrie explicit

$$\frac{\partial}{\partial t} f_s(\vec{x}_{1:s}, t) = L(s)\cdot f_s(\vec{x}_{1:s}, t) + \sum_{j=1}^{s}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1} L'_{js+1} f_{s+1}(\vec{x}_{1:s+1}, t) \equiv [H(s), f] +$$

$$+ \sum_{j=1}^{s}\int \mathrm{d}\vec{x}_{s+1}[V_{js+1}, f_{s+1}];\ \left(H(s) \equiv \sum_{j=1}^{s}(H_j^0 + H_j^e) + \sum_{j<n}^{s}\sum V_{jn}\right) \tag{XII.101}$$

unde $H(s)$ este hamiltonianul subsistemului de s particule considerat izolat de restul sistemului de particule, rest care conține $N - s$ particule; $L(s) \equiv [H(s), \ldots]$ este liouvillianul acestui subsistem. Ultimul termen conține energiile potențiale de interacție a fiecăreia din cele s particule din subsistemul considerat cu o particulă din restul sistemului. În realitate, așa cum e evident din (XII.99), acest termen descrie interacția binară a particulelor din subsistemul de s particule cu cele $N - s$ particule din restul sistemului.

Ecuațiile formează un lanț[1] deoarece ecuația pentru $f_s\left(\frac{\partial}{\partial t} f_s = \right.$ $= \ldots\Big)$ conține densitatea f_{s+1}. Această proprietate reflectă neînchiderea sistemului format de cele s particule ($s < N$) care interacționează cu celelalte ($N - s$) particule rămase din întregul sistem.

Pentru valorile particulare $s = 1, 2$, în ipoteza $H^e = 0$, se obțin ecuațiile

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(\vec{x}_1, t) = [H_1, f_1] + \int d\vec{x}_2 [V_{12}(r_{12}), f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t)] = L_1^0 f_1 + \int d\vec{x}_2 L'_{12} f_2 \tag{XII.102}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = (L_1^0 + L_2^0 + L'_{12}) f_2 + \int d\vec{x}_3 (L'_{13} + L'_{23}) f_3(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, t). \tag{XII.103}$$

Înmulțind (XII.100 sau 101) cu $\frac{(N-s)!}{N!}$ se obțin ecuațiile pentru ρ_s (v.XII.94)); se deduce simplu prezența factorului ($N - s$) în ultimul termen al acestor ecuații.

Devine clar acum că ecuațiile cinetice particulare (Boltzmann, Landau-Vlasov) se obțin rupînd lanțul de ecuații la trecerea de la $s = 1$ la $s = 2$; ecuațiile pentru $s > 2$ nu mai au, la prima vedere, nici un rost de îndată ce ultimul termen din (XII.102) este exprimat cu ajutorul așa zisului termen de ciocnire, densitatea biparticulară $f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ fiind redusă la un produs de densități uniparticulă $f_1(\vec{x}_1) \cdot f_1(\vec{x}_2)$ prin ipoteza haosului molecular.

S-ar părea că (XII.102) ne-a dus la un pas de ecuația lui Boltzmann și de înțelegerea legăturii dintre o ecuație cinetică particulară și ecuația lui Liouville. În realitate, de ecuația Boltzmann ne despart acum ipoteze și raționamente subtile și lungi care justifică treptat o asemenea aproximație (integrare aproximativă) în cadrul lanțului de ecuații BBGKY. Justificarea unei asemenea aproximații a fost dată, folosind metode mai mult sau mai puțin echivalente, de către Yvon (1935) Bogoliubov (1946), Born și Green (1946), Kirkwood (1946), Brout (1956) etc[2].

XII.3. DINAMICA CORELAȚIILOR. ECUAȚIA CINETICĂ GENERALĂ

Lanțul de ecuații BBGKY descrie dinamica densităților reduse f_s. Aceste ecuații pot fi transpuse în ecuațiile satisfăcute de diferiții termeni de corelație, în care poate fi analizată oricare din densitățile f_s.

---

[1] În cazul sistemelor ideale fiecare ecuație este decuplată de celelalte, deoarece $L'_{jn} = 0$ pentru orice j și n.

[2] Pentru o discuție mai detaliată a acestor metode v. ref. [15].

Deoarece unui număr s de stări dinamice uniparticulă i se pot asocia mai multe „stări" de corelație statistică, rezultă că, descrierea cu ajutorul termenilor de corelație este mai rafinată decît cea realizată cu densitățile f_s, deoarece prima se referă explicit și la variația în timp a „stării" de corelație (anihilarea și crearea corelațiilor).

În general, se numește corelație orice abatere a densității f_s de la produsul

$$\prod_{j=1}^{s} f_1(\vec{x}_j) \equiv f_s^{n.c.}(\vec{x}_{1:s}) \qquad \text{(XII. 104)}$$

Partea totală de corelație g_s' a lui f_s se definește prin diferența

$$g_s'(\vec{x}_{1:s}) \equiv f_s(\vec{x}_{1:s}) - \prod_{j=1}^{s} f_1(\vec{x}) \qquad \text{(XII. 105)}$$

La rîndul ei, g_s' poate fi analizată în termeni de corelație asociați tuturor descompunerilor mulțimii de s particule (sau indici) în submulțimi, nu toate uniparticulă (deoarece atunci se obține (XII. 104), și presupunînd că submulțimile distincte sînt necorelate, corelațiile existînd între particulele din fiecare submulțime. Fiecărei descompuneri a celor s indici i se asociază un indice Γ_s numit de corelație. Convenim ca stările total necorelate (XII. 104) și total corelate să fie desemnate prin indicii O_s respectiv C_s. Descriem acum un procedeu de descompunere din aproape în aproape, notînd diferiții termeni de corelație ireductibili cu $\pi_s(\vec{x}_{1:s}; \Gamma_s)$. Pentru $s = 1$ nu apar termenii de corelație și deci

$$f_1(\vec{x}_1) \equiv \pi_1(\vec{x}_1; O_1) \equiv \pi_1(\vec{x}_1). \qquad \text{(XII.106)}$$

Pentru $s = 2$, partea de corelație totală nu mai poate fi analizată și ea este complet definită de (XII.162), cu ajutorul lui f_2 și π_1.

Reconstrucția lui f_2 poate fi interpretată ca suma termenilor tuturor descompunerilor posibile ale mulțimii (1, 2).

$$(1, 2) \to (1\,|\,2);\ (12);$$

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \pi_2(1\,|\,2) + \pi_2(12) = \pi_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; O_2) + \pi_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; C_2); \qquad \text{(XII.106')}$$

$$(\pi_2(x_1, x_2; C_2) \equiv \pi_2(12) \equiv g_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)).$$

Avînd funcțiile $g_2(x_1, x_2) \equiv \pi_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; C_2)$ construite, indicăm următoarea descompunere a lui f_3, descompunere care este în același timp o definiție pentru $g_3(x_1\, x_2\, x_3) \equiv \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; C_3)$ în funcție de f_3, π_1 și π_2

$$(1, 2, 3) \to (1\,|\,2\,|\,3);\ (1\,|\,23);\ (2\,|\,13);\ (3\,|\,12);\ (123);$$

$$f_3(x_1\, x_2\, x_3) = f_1(x_1)\, f_1(x_2)\, f_1(x_3) + f_1(x_1)\, g_2(x_2 x_3) + f_1(x_2)\, g_2(x_1 x_3) +$$

$$+ f_1(x_3)\, g_2(x_1\, x_2) + g_3(x_1\, x_2\, x_3) = \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; O_3) + \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; 1_3) +$$

$$+ \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; 2_3) + \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; 3_3) + \pi_3(x_1\, x_2\, x_3; C_3). \qquad \text{(XII.107)}$$

Procedeul poate fi continuat și prin însăși construcția dată anterior

$$f_s(x_1 \dots x_s) = \sum_{\Gamma_s} \pi_s(x_1 \dots x_s ; \Gamma_s). \qquad \text{(XII.108)}$$

Condiția (XII.108) va fi impusă oricărui procedeu de construcție a termenilor de corelație. În limita termodinamică, partea total necorelată a lui f_s transportă întreaga normare. Într-adevăr (v. (XII.94))

$$\text{l.t. } N^{-s} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_s \, \pi_s(\vec{x}_1, \dots \vec{x}_s ; \Gamma_s) = \delta_{\Gamma_s o_s}. \qquad \text{(XII.109)}$$

În descompunerea (108), termenul (104) are deci o poziție privilegiată : el nu se poate anula niciodată, spre deosebire de ceilalți termeni care pot fi, eventual, nuli.

Detaliem descrierea BBGKY introducînd ecuațiile pentru termenii de corelație sau, echivalent, o ecuația „vectorială" pentru coloana $\vec{\pi}$, definită ca avînd componentele egale cu toții termenii de corelație (s, Γ_s) care apar în mulțimea funcțiilor f_s cînd s variază de la 0 pînă la N

$$\vec{\pi} \equiv \text{coloana } \{\pi_0 (\equiv f_0 = 1) ; \ \pi_1(1) ; \ \pi_2(1 \mid 2) ; \ \pi_2(12) ; \ \pi_3(1 \mid 2 \mid 3) ;$$

$$\pi_3(1 \mid 23) ; \dots\}. \qquad \text{(XII.110)}$$

Sistemul BBGKY capătă forma condensată

$$\frac{\partial \vec{\pi}}{\partial t} = \Lambda \vec{\pi} ; \ \Lambda \equiv \Lambda^0 + \Lambda^e + \Lambda' \qquad \text{(XII.111)}$$

cu Λ o matrice $M(N) \times M(N)$ [1] (cu elementele — operatori care acționează asupra componentelor individuale ale lui $\vec{\pi}$) care poate fi exprimată ca suma a trei matrice Λ^0, Λ^e, Λ', fiecare conținînd numai operatori L^0_j, L^e_j respectiv L'_{jn}. Componentele de corelație fiind complet determinate de perechile de indici (s, Γ_s), acestea vor indica și elementele matricei Λ. Acestea se identifică urmărind ecuațiile înglobate în (111), satisfăcute de componentele lui $\vec{\pi}$. Cf. ec. (XII.101) (sau 102) și definițiilor (106—106'), pentru π_1 se obține

$$\frac{\partial \pi_1(1)}{\partial t} = [L^0(1) + L^e(1)] \, \pi_1(1) + \int d\vec{x}_2 [L'_{12} \, \pi_2(1 \mid 2) + L'_{12} \, \pi_2(12)]. \qquad \text{(XII.112)}$$

[1] $M(N)$ este numărul perechilor distincte de indici (s, Γ_s) corespunzător pentru $s = 0 : N$.

De aici și din (XII.107) ($\pi_1(1)\cdot\pi_2(23) = \pi_3(1|23)$ etc.) se obține ecuația satisfăcută de $\pi_2(1\,|\,2)\equiv\pi_1(1)\cdot\pi_1(2)$

$$\frac{\partial\pi_2(1|2)}{\partial t} = \pi_1(1)\frac{\partial\pi_1(2)}{\partial t} + \pi_1(2)\frac{\partial\pi_1(1)}{\partial t} = [L^0(2) + L^e(2)]\,\pi_2(1\,|\,2) +$$

$$+ \int d\vec{x}_3\{L'_{13}\,[\pi_3(1\,|\,2\,|\,3) + \pi_3(2\,|\,13)] + L'_{23}[\pi_3(1\,|\,2\,|\,3) + \pi_3(1\,|\,23)].$$

(XII.113)

Din (XII.103) pentru f_2 reprezentat ca în (XII.106′) se scade (XII.113) și se obține

$$\frac{\partial\pi_2(12)}{\partial t} = [L^0(2) + L^e(2)]\,\pi_2(12) + L'_{12}[\pi_2(1\,|\,2) + \pi_2(12)] +$$

$$+ \int d\vec{x}_3\{L'_{13}\pi_3(1\,|\,23) + L'_{23}\pi_3(2\,|\,13) + [L'_{13}+L'_{23}]\pi_3(3\,|\,12) + [L'_{13}+L'_{23}]\pi_3(123)\}.$$

(XII.114)

Rezultă deci că Λ^0 și Λ^e sînt matrice diagonale cu elementele

$$\Lambda^{0,e}_{(s\Gamma_s)(r\Gamma'_r)} = \delta_{sr}\delta_{\Gamma_s\Gamma'_r}L^{0,e}(s)\,;\quad \left(L^{0,e}(s)\equiv\sum_{j=1}^{s}L_j^{0,e}\right). \qquad \text{(XII.115)}$$

Singurele elemente de matrice nediagonale nenule din Λ provin de la Λ', adică de la operatorii L'_{jn} (care pot apare și în elementele diagonale, v. de exemplu (172), $\Lambda'_{(12)(12)} = L'_{12}$). Din (XII.112—114) citim direct elementele de matrice

$$\Lambda'_{(1)(1)} = 0\,;\ \Lambda'_{(1)(1|2)} = \int d\vec{x}_2\,L'_{12}\,\ldots\,;\ \Lambda'_{(1)(12)} = \int d\vec{x}_2\,L'_{12}\,\ldots\,;$$

$$\Lambda'_{(1|2)(1|2)} = \Lambda'_{(1|2)(12)} = 0\,;\ \Lambda'_{(1|2)(1|2|3)} = \qquad \text{(XII.116)}$$

$$= \int d\vec{x}_3\,(L'_{13} + L'_{23})\,;\ \Lambda'_{(1|2)(1|23)} = \int d\vec{x}_3\,L'_{23}\ \text{etc.}\,;\ \Lambda'_{(12)(1|1|3)} = 0\,;$$

$$\Lambda'_{(12)(1|2)} = \Lambda'_{(12)(12)} = L'_{12}\,;\ \Lambda'_{(12)(1|23)} = \int d\vec{x}_3\,L'_{13},\ \text{etc.}\,;\ \Lambda'_{(12)(123)} = \int d\vec{x}_3(L'_{13} + L'_{23}).$$

Ultimele rezultate arată că evoluția generată de hamitonianul liber H (și implicit L_2^0 și Λ_2^0) și de hamitonianul $H^e(L^e,\,\Lambda^e)$ nu poate schimba starea de corelație a unui sistem de particule. Aplicarea operatorilor Λ^e nu

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

amestecă componentele de corelație, lăsînd invariant „subspațiul" fiecărei componente în raport cu translațiile în timp.

În modelul clasic considerat, singurele interacții care pot schimba starea de corelație (creînd sau anihilînd corelații) sînt interacțiile interne (dintre particule). (Dacă la momentul inițial particulele sînt total necorelate (adică sistemul e în starea de haos molecular, așa cum a fost definită de Boltzmann), interacțiile dintre particule distrug această stare în cursul timpului).

Amintindu-ne că partea necorelată a coloanei $\vec{\pi}$ avea proprietatea remarcabilă de a nu se anula niciodată (ea transportînd normarea funcțiilor f_s) vom formula mai slab proprietățile obținute, operînd numai cu cele două părți ale lui $\vec{\pi}$:

— partea necorelată $\vec{\pi}_0 \equiv$ coloana $\{\pi_0\,;\ \pi_1(1)\,;\ \pi_2(1|2)\,;\ 0\,;\ \pi_3(1|2|3)\,;\ 0\,;\ \ldots\}$

— partea corelată $\vec{\pi}_c \equiv$ coloana $\{0\,;\ 0\,;\ 0\,;\ \pi_2(12)\,;\ 0\,;\ \pi_3(1|23)\,;\ldots\}$.

($\vec{\pi}_0$ se definește anulînd în (XII.110) toți termenii cu $\Gamma_s \neq 0_s$, iar $\vec{\pi}_c$ — anulînd toți termenii cu $\Gamma_s = 0_s$). Dacă se introduc operatorii[1] V și C cu o acțiune de separare „algebrică"

$$\vec{\pi}_0 = V\vec{\pi}\,;\quad \vec{\pi}_c = C\vec{\pi} \tag{XII.117}$$

atunci din definițiile anterioare rezultă direct proprietățile

$$V \text{ și } C \text{ sînt liniari}\,;\ V + C = I\,;\ V^2 = V\,;\ C^2 = C\,;$$

$$VC = CV = 0. \tag{XII.118}$$

Printr-un abuz de limbaj vom numi V și C operatori de proiecție pe stări necorelate, respectiv corelate. Tot din definițiile anterioare rezultă simplu că V și C au elementele de matrice

$$V_{(s\Gamma_s)(r\Gamma_r)} = \delta_{sr}\,\delta_{\Gamma_s\Gamma'_r}\,\delta_{\Gamma_s 0_s}\,;\quad C_{(s\Gamma_s)(r\Gamma_r)} = (I - V)\ldots = \delta_{sr}\,\delta_{\Gamma_s\Gamma'_r}(1 - \delta_{\Gamma_s 0_s}). \tag{XII.119}$$

Din (XII.115 și 79) rezultă că C și V comută cu Λ° (și Λ^e), obținînd același rezultat cînd aplicăm unui vector $\vec{\pi}$ întîi $V(C)$ și apoi $\Lambda^{0,e}$ sau întîi $\Lambda^{0,e}$ și apoi $V(C)$

$$V\Lambda^\circ = \Lambda^\circ V\,;\quad C\Lambda_0 = \Lambda^\circ C \tag{XII.120}$$

[1] Operatorii introduși în cele ce urmează acționează pe spațiul liniar al soluțiilor sistemului de ecuații liniare (111). Din cauza liniarității sistemului, o combinație liniară a soluțiilor $\vec{\pi}^{(1)}$ și $\vec{\pi}^{(2)}$ este de asemenea soluție și (prin definiția lui $\vec{\pi}_0$) $[a\vec{\pi}^{(1)} + b\vec{\pi}^{(2)}]_0 = a\vec{\pi}_0^{(1)} + b\vec{\pi}_0^{(2)}$. Totuși din cauza condiției de normare statistică, sens fizic au numai combinațiile liniare cu $a + b + \ldots = 1$. Deoarece normarea statistică (XII 109) a componentelor lui $\vec{\pi}$ se conservă în timp, frecvent vom înțelege operatorii care acționează asupra lui $\vec{\pi}$ ca „restricții" (improprii) pe submulțimea care ne interesează.

(Într-adevăr elementele de matrice ale lui V și C sînt numere, iar ale lui $\Lambda^{0,e}$ operatori diferențiali).

Aplicînd (V și C) ambilor membri (XII.111) (cu $\Lambda \equiv \Lambda^{\circ}$) și folosind (XII.120) se obține

$$\frac{\partial \vec{\pi}_0}{\partial t} = \Lambda^0 \vec{\pi}_0 \; ; \; \frac{\partial \vec{\pi}_c}{\partial t} = \Lambda^0 \vec{\pi}_c \qquad \text{(XII.121)}$$

ceea ce înseamnă că $\vec{\pi}_0$ și $\vec{\pi}_c$ satisfac ecuații închise, rămînînd decuplate în cursul evoluției generate de H^0, adică avînd, fiecare, propria sa dinamică. Această proprietate e distrusă dacă se introduc interacțiile dintre particule (prin Λ'), descompunerea (117) nemaifiind invariantă în raport cu evoluția (translația) în timp. Într-adevăr (presupunem $\Lambda^e = 0$), descompunînd Λ astfel

$$\Lambda = I\Lambda I = (V + C)\,\Lambda\,(V + C) = V\Lambda V + V\Lambda C + C\Lambda V + C\Lambda C \qquad \text{(XII.122)}$$

și aplicînd separat operatorii V și C ecuației (XII.111) se deduc ecuațiile (neînchise) pe care le satisfac $\vec{\pi}_0$ și $\vec{\pi}_c$ în acest caz

$$\frac{\partial (V\vec{\pi})}{\partial t} = \Lambda^{\circ}\, V\vec{\pi} + V\Lambda' V\vec{\pi} + V\Lambda' C\vec{\pi} \; ; \; \frac{\partial (C\vec{\pi})}{\partial t} = \Lambda^{\circ} C\vec{\pi} + C\Lambda' C\vec{\pi} + C\Lambda' V\vec{\pi}. \qquad \text{(XII.123)}$$

Ecuația cinetică generală. Să ne amintim în acest punct proprietățile comune ale ecuațiilor cinetice particulare (Boltzmann și Landau-Vlasov) (v.cap.XI), precum și faptul că în termenul de ciocnire din ecuația Boltzmann apărea tocmai partea necorelată a lui f_2. Acestea ne-ar conduce la următoarea accepțiune pentru o ecuație cinetică „generală" : o ecuație închisă, momentană, pentru partea necorelată a lui $\vec{\pi}$, care prin însăși definiția lui $\vec{\pi}_0 \equiv C\vec{\pi}$ s-ar reduce la o ecuație închisă, momentană pentru f_1. Totuși (XII.123) arată clar că partea necorelată a lui π nu poate satisface o ecuație închisă exactă. Împăcarea dinamicii descrise de (XII.123) cu acea natură intimă, statistică, cu acele proprietăți obiective statistice pe care le surprind ecuațiile cinetice particulare, trebuie să se realizeze prin intermediul unei verigi care nu a apărut pînă acum în nici una din teoriile cinetice expuse anterior. Ar trebui să existe o descompunere invariantă (în raport cu evoluția în timp) a lui $\vec{\pi}$, descompunere care, în cazul sistemelor cu interacții interne, să difere în mod necesar de descompunerea (117) dar să se reducă, la limita $\Lambda' \to 0$, la aceasta. Una din componentele noii descompuneri (componentă pe care o vom numi cinetică, $(\vec{\pi}_k)$) trebuie să aibă proprietăți „cinetice", ceea ce înseamnă că partea ei necorelată satisface o ecuație închisă, momentană, care conduce la o evoluție ireversibilă a sistemului.

Satisfacerea acestei ultime condiții cere ca partea necinetică ($\vec{\pi}_{nk} \equiv \equiv \vec{\pi} - \vec{\pi}_k$) să aibă o contribuție irelevantă în raport cu cea a lui $\vec{\pi}_k$ (cel puțin pentru anumite mărimi dinamice) și eventual să se „autodistrugă" în cursul evoluției spre starea de echilibru, stare în care vectorul $\vec{\pi}$ s-ar reduce la componenta sa cinetică.

Cele spuse anterior reprezintă și programul unei teorii cinetice generale care înglobează toate celelalte mecanisme ale ireversibilității ca niște cazuri particulare. Aceste mecanisme sînt de fapt mecanisme de „pierdere" a informației (și creștere a entropiei, definită ca $(-k)\cdot$(informația) $= = -k\langle\rho\rangle$) dar erau introduse din exterior, pe baza unor ipoteze plauzibile cum ar fi condiția asimptotică de factorizare și celelalte ipoteze din teoria lui Bogoliubov; prin intermediul densităților grosiere [1], al „netezirii" funcțiilor în timp etc.

Contribuții esențiale la realizarea programului descris în mare mai înainte, au adus lucrările lui Balescu, Prigogine, Résibois ș.a. Vom puncta etapele cele mai importante ale acestei teorii cinetice generale. Astfel, au fost construiți operatorii („de proiecție") W și $\hat{W}$ cu ajutorul cărora coloana $\vec{\pi}$ se descompune într-un mod invariant în raport cu evoluția în timp, în părțile sale cinetică și necinetică

$$\vec{\pi}_k \equiv W\vec{\pi}\,; \quad \vec{\pi}_{nk} \equiv \hat{W}\vec{\pi}\,; \tag{XII.124}$$

arătîndu-se că W și $\hat{W}$ au proprietățile

$$W + \hat{W} = I\,; \; W^2 = W\,; \; \hat{W}^2 = \hat{W}\,; \; W\hat{W} = \hat{W}W = 0\,;$$

$$W\Lambda = \Lambda W\,; \; \hat{W}\Lambda = \Lambda\hat{W}\,; \tag{XII.125}$$

$$\lim_{\Lambda'\to 0} W = I\,; \; \lim_{\Lambda'\to 0} \hat{W} = C\,; \tag{XII.126}$$

deci $\vec{\pi}_k$ și $\vec{\pi}_{nk}$ satisfac ecuații închise (decuplate). Într-adevăr, aplicînd W sau $\hat{W}$ ambilor membri (111) și folosind (124—125) se obțin ecuațiile

$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{\pi}_k \equiv \frac{\partial}{\partial t}(W\vec{\pi}) = W\Lambda\vec{\pi} = \Lambda W\vec{\pi} = \Lambda\vec{\pi}_k\,; \; \frac{\partial}{\partial t}\vec{\pi}_{nk} = \Lambda\vec{\pi}_{nk}\,. \tag{XII.127}$$

---

[1]) Metoda densităților grosiere constă în substituirea densității punctuale (exacte) cu mediile acesteia pe celule (din spațiul Γ) cu o extindere mică dar finită, hotărîtă de natura „incompletă" a observației și concepției macroscopice care nu poate preciza localizarea punctului reprezentativ în interiorul unei celule ci numai apartenența sau neapartenența sa la o celulă. Aceasta sugerează substituirea densităților punctuale cu o densitate care e constantă în cadrul unei celule și egală cu media sa pe celulă (pentru ca normarea și mediile observabile să nu fie afectate). Prin definiție deci, densitățile grosiere nu verifică ec. lui Liouville și deci rup reversibilitatea dinamică. Se poate arăta simplu că orice procedeu de aproximare a lui ρ, care păstrează normarea (cum ar fi de pildă factorizarea ei forțată) este un mecanism de pierdere de informație și rupe simetria ec. Liouville, pe care nu o mai satisface. O expunere detaliată a metodei densităților grosiere se află în ref. [15], [13].

Dacă descriem evoluția cu ajutorul operatorului $U(t)$ care satisface o ecuație de tip (XII.17 sau 35) cu generatorul Λ

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t) = \Lambda U(t) = U(t)\,\Lambda;\ U(0) = I \qquad \text{(XII.128)}$$

și în plus

$$W U(t) = U(t)\, W;\quad \hat{W} U(t) = U(t)\hat{W}, \qquad \text{(XII.129)}$$

atunci soluțiile lui (XII.127) pot fi scrise ca

$$\vec{\pi}_k(t) \equiv W\vec{\pi}(t) = U(t)\,\vec{\pi}_k(0) \equiv U(t)\cdot W\vec{\pi}(0) = WU(t)\,\vec{\pi}(0)$$

$$\vec{\pi}_{nk}(t) = \hat{W}\vec{\pi}(t) = U(t)\,\vec{\pi}_{nk}(0) = U(t)\cdot\hat{W}\vec{\pi}(0) = \hat{W}U(t)\cdot\vec{\pi}(0). \qquad \text{(XII.130)}$$

Acestea exprimă global invarianța dinamicii în raport cu descompunerea (XII.124), ecuațiile (XII.127) exprimînd local această invarianță. Din (XII.123) se deduc (prin substituția $\vec{\pi} \to \vec{\pi}_k$) ecuațiile verificate de părțile necorelată și corelată ale părții cinetice $\vec{\pi}_k$; pentru partea $V\vec{\pi}_k$ obținem

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\vec{\pi}_k) = \Lambda^0 V\vec{\pi}_k + V\Lambda' V\vec{\pi}_k + V\Lambda' C\vec{\pi}_k = V(\Lambda^0 + \Lambda')\,V\vec{\pi}_k +$$

$$+ V\Lambda' C\vec{\pi}_k = V\Lambda V\vec{\pi}_k + V\Lambda' C\vec{\pi}_k \qquad \text{(XII.131)}$$

Pentru ca aceasta să fie de fapt o ecuație închisă pentru $V\vec{\pi}_k$, vom cere, pe lîngă proprietățile (XII.125, 126 și 129), existența unui operator $\mathscr{C}(t)$, în general dependent de timp, cu ajutorul căruia $C\vec{\pi}_k(t)$ să se exprime prin $V\vec{\pi}_k(t')$ $(t' < t)$; s-a arătat că un asemenea operator există și că el satisface relația

$$CWU(t) = \int_0^\infty \mathrm{d}\tau\, C\mathscr{C}(\tau)\, VW\ U(t-\tau) \qquad \text{(XII.132)}$$

echivalentă cu

$$C\vec{\pi}_k(t) = \int_0^\infty \mathrm{d}\tau C\mathscr{C}(\tau)\, V\vec{\pi}_k(t-\tau). \qquad \text{(XII.133)}$$

Introducînd (XII.133) în (131), se obține o ecuație închisă pentru $V\vec{\pi}_k$

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\vec{\pi}_k)_t = V\Lambda V\vec{\pi}_k(t) + \int_0^\infty \mathrm{d}\tau V\, G(\tau)\ V\vec{\pi}_k(t-\tau) \text{ cu } VG(t)V \equiv V\Lambda' C\mathscr{C}(t)V. \qquad \text{(XII.134)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ea nu este încă o ecuație „momentană", deoarece $\frac{\partial}{\partial t}(V\vec{\pi}_k)_t$ depinde de valorile lui $V\vec{\pi}_k$ (și, prin $G(\tau)$, de derivatele sale în raport cu $\{x\}$, luate la toate momentele $t' = t - \tau$ anterioare lui t ($\tau \in [0, \infty)$). „Soluția" (XII. 134) „cu memorie" este o soluție relativ generală. Există numeroase cazuri, netriviale prin importanța lor, în care (134) admite o soluție prin care se reduce la o adevărată ecuație cinetică-închisă și momentană — pentru $V\vec{\pi}_k$, de forma [1]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\vec{\pi}_k)_t = V\Gamma V\vec{\pi}_k(t) = V\Gamma V \cdot V\vec{\pi}_k(t) \text{ și } V\vec{\pi}_k(t) = V\tilde{U}(t)V \cdot V\vec{\pi}_k(0) \quad \text{(XII.135)}$$

unde $V\Gamma V$ este un operator independent de timp, iar $\tilde{U}(t)$ este operatorul de evoluție (pentru $V\vec{\pi}_k$, cu generatorul $V\Gamma V$) definit ca soluție a ecuației

$$\frac{d\tilde{U}(t)}{dt} = V\Gamma V\tilde{U}(t) = \tilde{U}(t)\, V\Gamma V\,; \quad \tilde{U}(0) = I\,; \quad \text{(deci } V\tilde{U} = \tilde{U}V = V\tilde{U}V \text{ etc.)} \quad \text{(XII.136)}$$

Presupunînd $G(t)$ (respectiv $C(t)$) cunoscuți, operatorul $V\Gamma V$ poate fi considerat soluția ecuației integrale (deoarece $\tilde{U}(\tau)$ depinde de $V\Gamma V$)

$$V\Gamma V = V\Lambda V + \int_0^\infty d\tau V\, G(\tau)\, V\tilde{U}(-\tau) V = V\Lambda V + V\Lambda' CAV \quad \text{(XII.137)}$$

unde am introdus operatorul independent de timp

$$CAV \equiv \int_0^\infty d\tau \cdot C\mathscr{G}(\tau)\, V\tilde{U}(-\tau)\, V \quad \text{(XII.138)}$$

cu ajutorul căruia (132) se rescrie ca [2]

$$C\vec{\pi}_k(t) = \int_0^\infty d\tau C\,\mathscr{G}(\tau) V\tilde{U}(t-\tau)\, V\vec{\pi}_k(0) =$$

$$= \int_0^\infty d\tau C\,\mathscr{G}(\tau)\, V\tilde{U}(-\tau)\,\tilde{U}(t)\, V\vec{\pi}_k(0) = CAV\vec{\pi}_k(t). \quad \text{(XII.139)}$$

---

[1] Prin scrierea $V\Gamma V$ subliniem că generatorul evoluției lui $V\vec{\pi}_k$ are nenulă numai componenta $V - V$. Chiar dacă scriam $\Gamma V\vec{\pi}_k$ în locul lui $V\Gamma V\vec{\pi}_k$, prin înmulțirea la stînga cu V și folosirea proprietății $V^2 = V$ se obținea forma (XII.135). Analog, din soluția $V\vec{\pi}_k(t) = U(t)V\vec{\pi}_k(0)$ se deduce soluția (135), deci și operatorul de evoluție pentru $V\vec{\pi}_k$ are nenulă numai componenta $V - V$.

[2] În cazul considerat, (XII.135 și 139) sînt definitorii pentru partea cinetică a „vectorului" $\vec{\pi}$.

(Putem opera cu soluția $\widetilde{U}(t) = \exp(tV\Gamma V)$, toate relațiile anterioare și cele care urmează păstrîndu-se pentru această soluție). Este interesant să observăm că anumite presupuneri care trebuie făcute pentru asigurarea existenței operatorilor introduși (în particular a lui $V\Gamma V$) sînt de natură pur dinamică! Ne limităm la sistemele pentru care (XII.137) admite o soluție și, mai mult, aceasta putînd fi construită iterativ în raport cu $G(\tau)$. Deoarece (cf. (XII.126 și 132)

$$\lim_{\Lambda'\to 0} CW\vec{\pi}(t) = CV\vec{\pi}(t) = 0 = \lim_{\Lambda'\to 0}\int_0^\infty d\tau \cdot C\mathcal{G}(\tau)\, V\vec{\pi}_k(t-\tau) \qquad \text{(XII.140)}$$

rezultă că $C\mathcal{G}(t)V$ este cel puțin de ordinul I în Λ' (construcția lui efectivă arată că ordinul minim care apare este ordinul I în Λ') și deci $VG(\tau)V$ este (cel puțin) de ordinul II în Λ'. (137). Notînd cu ${}^{(n)}V\Gamma V$ aproximația de ordinul n în G a lui $V\Gamma V$ dat în (137) și cu $U'(t)$ operatorul de evoluție cu generatorul ${}^{(0)}V\Gamma V = V\Lambda V = V(\Lambda^0 + \Lambda')V$ se obține

$$ {}^{(1)}V\Gamma V = {}^{(0)}V\Gamma V + \int_0^\infty d\tau_2 VG(\tau_2)\, VU'(-\tau_2)V = V\Lambda V + $$

$$ + \left(\int_0^\infty d\tau_2 VG(\tau_2)\, VU'(-\tau_2)V \equiv V\Gamma_1 V\right) \qquad \text{(XII.141)}$$

$$ {}^{(2)}V\Gamma V = {}^{(1)}V\Gamma V + \int_0^\infty d\tau_2\, VG(\tau_2)\, V\widetilde{U}^{(1)}(-\tau_2)V = V\Lambda V + V\Gamma_1 V + $$

$$ + \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_4 \int_0^{-\tau_2} d\tau_3 VG(\tau_2)\, VU'(-\tau_2-\tau_3)\, VG(\tau_4)\, VU'(\tau_3-\tau_4)\, V \qquad \text{(XII.142)}$$

etc., unde $\widetilde{U}^{(1)}$ este partea de ordinul întîi din operatorul de evoluție cu generatorul ${}^{(1)}V\Gamma V$. În ultima exprimare am folosit identitatea [1]

$$ U_{A+B}(t) = U_A(t) + \int_0^\infty d\theta\, U_A(t-\theta)\, BU_{A+B}(\theta) \qquad \text{(XII.143)}$$

unde U_A este operatorul de evoluție cu generatorul A etc. Dacă în (143) se aleg $A = V\Lambda V$ și $B = V\Gamma_1 V$ și se rămîne la ordinul I în raport cu $G(\tau)$, adică, sub integrală, U_{A+B} se aproximează cu U_A, atunci se obține

$$ V\widetilde{U}^{(1)}(t)V = VU'(t)V + \int_0^t d\theta V\, U'(t-\theta)\, V\int_0^\infty d\tau_2 \cdot VG(\tau_2)V \times $$

$$ \times U'(-\tau_2)VU'(\theta)V. \qquad \text{(XII.144)}$$

---

[1]) Identitatea se bazează pe faptul că cei doi membri ai ei satisfac aceeași ecuație, cu aceeași condiție inițială.

Substituind în al doilea membru al lui (142) şi făcînd schimbările $\theta \to \tau_3$, $\tau_2 \to \tau_4$, se obţine ultima exprimare (142). Exprimăm soluţia ecuaţiei (XII.137) sub forma

$$V\Gamma V = V\Lambda V + \sum_{n=1}^{\infty} V\Gamma_n V \qquad \text{(XII.145)}$$

unde, cu convenţiile $\tau_1 = \tau_{2n+1}$ (introduse pentru o scriere simetrică), $V\Gamma_n V$ este dat de formula

$$V\Gamma_n V \equiv \int_0^{\infty} d\tau_2 \int_0^{\infty} d\tau_4 \ldots \int_0^{\infty} d\tau_{2n} \int_0^{\tau_1-\tau_2} d\tau_3 \int_0^{\tau_2-\tau_4} d\tau_5 \ldots$$

$$\ldots \int_0^{\tau_{2n-2}-\tau_{2n-3}} d\tau_{2n-1} \prod_{k=1}^{n} VG(\tau_{2k})VU'(\tau_{2k-1}-\tau_{2k}-\tau_{2k+1})\,V. \qquad \text{(XII.146)}$$

În acest punct ne interesează ecuaţia cinetică generală (135) în aproximaţia de ordinul doi în λ, parametru introdus prin convenţia

$$\Lambda = \Lambda^0 + \lambda\Lambda'. \qquad \text{(XII.147)}$$

Acest parametru are într-adevăr valori foarte mici în cazul sistemelor cu cuplaj slab şi calculul perturbativ este pe deplin semnificativ. Seria perturbativă pentru membrul drept al ultimei ecuaţii (135) se constituie urmărind termenii care apar în (146). Deoarece ordinul minim în $VG(t)V$ este λ^2, vom scrie pentru $VG(\tau)V$ seria

$$VG(\tau)V = \sum_{p=2}^{\infty} \lambda^p VG^{[p]}(\tau)\,V. \qquad \text{(XII.148)}$$

Pe de altă parte, în seria care dă termenul $VU'(\tau)V$ apar toate ordinele lui λ

$$VU'(\tau)V = \sum_{p=0}^{n} \lambda^p VU'^{(p)}(\tau)V \text{ cu } U^{[0]}(\tau) = U^0(\tau) \text{ asociat lui } \Lambda^0. \qquad \text{(XII.149)}$$

Din (146) se deduce atunci că ordinul minim în $V\Gamma_n V$ este λ^{2n}

$$V\Gamma_n V = \sum_{p=2n}^{\infty} \lambda^p V\Gamma_n^{[p]}\,V. \qquad \text{(XII.150)}$$

Rezultă deci că în ordinul λ^2 ecuaţia cinetică are forma

$$\left.\frac{\partial(V\vec{\pi}_k)}{\partial t}\right|_t = \{V(\Lambda^0 + \lambda\Lambda')\,V + \lambda^2 V\Gamma_1^{[2]}V\}\,\vec{\pi}_k(t). \qquad \text{(XII.151)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Examinînd-o şi ţinînd cont că ordinul minim în $G(\tau)$ este λ^2, se deduce

$$V\Gamma_1^{[2]}V = \left[\int_0^\infty d\tau_2 VG(\tau_2)\, VU'(-\tau_2)\, V\right]^{[2]} = \int_0^\infty d\tau_2 VG^{[2]}(\tau_2) VU^0(-\tau_2)\, V. \tag{XII.151}$$

Avem nevoie de expresia concretă a lui $G(\tau_2)$, pentru a putea evalua $G^{[2]}(\tau_2)$ Folosim acest prilej pentru a indica şi construcţia celorlalţi operatori care au apărut [1].

Operatorul de „proiecţie" pe partea cinetică, cu proprietăţile date anterior, are următoarea construcţie

$$W = \lim_{z\to 0} \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} \left(i\frac{\partial}{\partial z}\right)^n \{[V + CR^0(z)\tilde{E}(z)V][V\Lambda^n + V\tilde{E}(z)V]^n \times$$

$$\times [V + V\tilde{E}(z)R_0(z)C]\} \tag{XII.152}$$

unde $R_0(z)$ este rezolventa asociată lui Λ^0 (şi satisface relaţiile (XII.44) şi 43) cu $A \to \Lambda^0$, $\hat{A}_t \to U^0(t)$) iar $\tilde{E}(z)$ (numit operator ireductibil de evoluţie) este definit prin

$$\tilde{E}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda'(CR^0(z)\Lambda')^m \tag{XII.153}$$

sau ca soluţie (obţinută iterativ) a oricărei din ecuaţiile operatoriale

$$\tilde{E}(z) = \Lambda' + \Lambda' CR^0(z)\,\tilde{E}(z) = \Lambda' + \tilde{E}(z)\, CR^0(z)\,\Lambda'. \tag{XII.154}$$

Se observă direct că (153) verifică (formal) ecuaţiile (154). Operatorul $C(t)$, cu proprietăţile (132, 133) care au apărut anterior, este definit prin relaţia

$$C\mathcal{G}(t)\, V = (2\pi)^{-1} \int_\sigma dz\, e^{-izt} CR^0(z)\, \tilde{E}(z) V. \tag{XII.155}$$

De aici se deduce atunci

$$VG(t)V = (2\pi)^{-1} \int_\sigma dz\, e^{-izt}\, V\Lambda' CR^0(z)\tilde{E}(z)V \equiv (2\pi)^{-1} \int_\sigma dz\, e^{-izt}\, V\tilde{G}z)\; V \tag{XII.156}$$

unde, pe baza lui (154),

$$\tilde{G}(z) \equiv \Lambda' CR^0(z)\,\tilde{E}(z) = \tilde{E}(z)\, R^0(z) C\Lambda' = \tilde{E}(z) - \Lambda'. \tag{XII.157}$$

[1] V. ref. [9].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Restricțiile ca funcțiile $V\,\widetilde{\mathscr{E}}(z)V$, $V\,\widetilde{\mathscr{E}}(z)\,R^0(z)C$ etc., care intră în construcția lui W să fie regulate în vecinătatea lui $z = 0$ și să nu se anuleze, definesc de fapt anumite restricții pur dinamice impuse sistemelor pentru care în mod cert, teoria dezvoltată este aplicabilă; aceeași natură pur dinamică o are restricția ca operatorul $V\Gamma V$ să existe. Deoarece $R^0(z)$ nu depinde de λ, observăm acum din (153) și (157) că

$$\widetilde{G}^{[2]}_{(z)} = \Lambda'\,C R^0(z)\,\widetilde{E}^{[1]}_{(z)} = \Lambda'\,C R^0(z)\,\Lambda'. \tag{XII.158}$$

Luînd inversa transformatei Laplace și folosind (XII.44), se obține

$$VG^{[2]}(t)V = V\Lambda'\,CU^0(t)\,\Lambda' V. \tag{XII.159}$$

Cu aceste precizări, (XII.151) se rescrie astfel

$$\frac{\partial}{\partial t}(V\vec{\pi}_k)_t = \left\{V\Lambda^0\,V + \lambda V\,\Lambda' V + \lambda^2\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\; V\Lambda' C\,U^0(\tau)\Lambda' U^0(-\tau)V\right\}\vec{\pi}_k(t). \tag{XII.160}$$

O scriem acum pentru componenta $\pi_{k_1} \equiv \pi_1$ ținînd cont de structurile matricelor Λ^0 și Λ' și de faptul că V selecționează partea necorelată, avînd elementele de matrice (119). Mai folosim comutarea lui V cu Λ^0 și relația de idempotență $V^2 = V$. Se obține [1]

$$[V\Lambda^0 V]_{(1)\,(s,\Gamma_s)} = [\Lambda^0 V]\ldots = \Lambda^0_{(1)\,(r,\Gamma_r)}\,V_{(r,\Gamma_r)\,(s,\Gamma_s)} = L^0(1)\cdot\delta_{1s}\,; \tag{XII.161}$$

$$[V\Lambda' V]_{(1)\,(s,\Gamma_s)} = V_{(1)\,(r,\Gamma_r)}\,V'_{(r,\Gamma_r)\,(p,\Gamma_p)}\,V_{(p,\Gamma_p)\,(s,\Gamma_s)} = \Lambda'_{(1)\,(s,\,o_s)} =$$

$$= \delta_{s2}\,\Lambda'_{(1)\,(1/2)} = \delta_{s2}\int \mathrm{d}\vec{x}_2\,L'_{12}\,; \tag{XII.162}$$

$$[V\Lambda'\,CU^0(\tau)\,\Lambda' U^0(-\tau)V]_{(1)\,(s\,\Gamma_s)} =$$

$$= \delta_{s2}\,\Lambda'_{(1)\,(1/2)}\,U^0(\tau)_{(1/2)\,(1/2)}\,\Lambda'_{(1/2)\,(1/2}\,U^0(-\tau)_{(1/2)\,(1/2)} = \tag{XII.163}$$

$$= \delta_{s2}\int \mathrm{d}\vec{x}_2\,L'_{12}\,U^0(\tau)_{(1/2)\,(1/2)}L'_{12}\,U^0(-\tau)_{(1/2)\,(1/2)}.$$

(În ultimele expresii, $U^0(\tau) \equiv \hat{\mathscr{H}}^0_{-\tau}$ iar în continuare vom nota $U^0(\tau)_{ii}$ [$i = (1|2)$ etc.] cu $U^0_i(\tau)$. Ecuația pentru componenta cinetică a lui π_1

[1] În scrierea care urmează se sumează după indicii (r, Γ_r) (complețI), care se repetă.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este deci de forma

$$\frac{\partial \overline{\pi}_1(\vec{x}_1, t)}{\partial t} = \Lambda_1^0 \overline{\pi}_1(\vec{x}_1, t) + \lambda \int d\vec{x}_2 \, L'_{12} \overline{\pi}_2(\vec{x}_1 | \vec{x}_2; t) +$$

$$+ \lambda^2 \int_0^\infty d\tau \int d\vec{x}_2 \, L'_{12} U_{12}^0(\tau) L'_{12} U_{12}^0(-\tau) \overline{\pi}_2(x_1 | x_2 t) \qquad \text{(XII.164)}$$

unde

$$\overline{\pi}_s(\ldots) \equiv \pi_{k_s}(\ldots); \quad L'_{jn} \equiv \partial_{\vec{r}_j} V_{jn} \cdot \partial_{[\vec{p}_j \vec{p}_n]}; \text{ (v. (90))}. \qquad \text{(XII.165)}$$

În mod analog se deduce ecuaţia pentru $\overline{\pi}_s$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{\pi}_s(\vec{x}_{1:s}; O_s; t) = \sum_{j=1}^{s} L_j^0 \overline{\pi}_s(\vec{x}_{1:s}; O_s; t) +$$

$$+ \lambda \sum_{j=1}^{s} \int d\vec{x}_{s+1} \, L'_{j\,s+1} \overline{\pi}_{s+1}(\vec{x}_{1:s+1}; O_{s+1}; t) + \qquad \text{(XII.166)}$$

$$+ \lambda^2 \sum_{j=1}^{s} \int_0^\infty d\tau \int d\vec{x}_{s+1} \, L'_{j\,s+1} \; U_{s+1}^0(\tau) \; L'_{j\,s+1} \, U_{s+1}^0(-\tau) \overline{\pi}_{s+1}(\vec{x}_{1:s+1}; O_{s+1}; t)$$

unde $U_{s+1}^0(\tau)$ este operatorul de evoluţie asociat liouvillianului $L^0(s+1)$, adică este operatorul $\hat{\mathscr{H}}_{-\tau}^0(s+1)$ sau $\mathscr{H}_{-\tau}^0(s+1) = \exp[-\tau \hat{H}^0(s+1)]$. Cu structura

$$\pi_{k_s}(\vec{x}_{1:s}; O_s; t) = \prod_{j=1}^{s} \pi_{k_1}(\vec{x}_j; t) \qquad \text{(XII.167)}$$

devine clar că întregul sistem de ecuaţii (XII.166) are o soluţie de tipul (167) dacă densitatea uniparticulă satisface (164), care devine acum o ecuaţie neliniară în f_{k_1} (fiind liniară în componentele π_{k_1}, π_{k_2}, etc.). Ne convingem de aceasta efectuînd derivata temporală în (166) şi folosind aditivitatea operatorilor care apar în membrul drept. Această aditivitate asigură conservarea factorizării (167) în timp. Dacă la momentul iniţial, întreaga coloană $\vec{\pi}_k$ este egală cu partea sa necorelată, fiecare termen avînd exprimarea (167), rezultă că această factorizare se păstrează, ea fiind soluţie a sistemului (166) pentru orice moment. Conservarea haosului molecular încetează să mai fie o ipoteză statistică atît de depărtată de dinamică cum părea; ea este o soluţie a ecuaţiilor dinamice, o proprietate a evoluţiei în timp a părţii cinetice a lui $\vec{\pi}$, decuplată de partea necinetică.

Trebuie numai să identificăm funcţiile f_1 din teoria lui Boltzmann cu componenta cinetică π_{k_1} a densităţii uniparticulă. Cu această interpretare,

mult disputata problemă a haosului molecular se adaugă la clasa ipotezelor „explicate" în cadrul fizicii statistice. Nu vom considera aici ecuațiile pentru partea necinetică a lui $\vec{\pi}$, pentru a ne forma o imagine și despre evoluția ei. (Precizăm că au fost identificate modele importante în care contribuțiile ei la mediile mărimilor de interes fizic sînt irelevante sau chiar nule). Aici examinăm numai natura stărilor de echilibru, descrise de soluțiile $\vec{\pi}^{(e)}$ staționare ale ecuației lui Liouville generalizate

$$\Lambda\vec{\pi}^{(e)} = (\Lambda^0 + \Lambda')\,\vec{\pi}^{(e)} = \Lambda^0\,\vec{\pi}^{(e)} + \Lambda'\,(V\,\vec{\pi}^{(e)} + C\,\vec{\pi}^{(e)}) = 0. \quad \text{(XII.168)}$$

Vom arăta că soluțiile $\vec{\pi}$ satisfac ambele ecuații (XII.135 și 139), definitorii pentru părțile cinetice, ceea ce înseamnă că întregul „vector" $\vec{\pi}^{(e)}$ aparține submulțimii $\{W\vec{\pi}\}$, adică conține numai o parte cinetică ($\vec{\pi}^{(e)}_{nk} \equiv \hat{W}\vec{\pi}^{(e)} = 0$). Demonstrația implică operații pe forma concretă a operatorilor $\tilde{E}(z)$ și $R^0(z)$. Aplicînd a doua ecuație (154) lui $V\vec{\pi}^{(e)}$, substituind în ecuația obținută $\Lambda' V\vec{\pi}^{(e)}$ din (168) și apoi $\Lambda^0 R^0$ din ecuația (44) și $\tilde{E}CR^0\Lambda'$ din a doua ecuație (154), se obține

$$\tilde{E}V\vec{\pi}^{(e)} = \Lambda'\,V\vec{\pi}^{(e)} + \tilde{E}CR^0\;\Lambda' V\vec{\pi}^{(e)} = -\,\Lambda^0\vec{\pi}^{(e)} - \Lambda' C\vec{\pi}^{(e)} - \tilde{E}CR^0\vec{\pi}^{(e)} -$$

$$-\,\tilde{E}CR^0\Lambda' C\vec{\pi}^{(e)} = -\,\Lambda^0\,\vec{\pi}^{(e)} - \Lambda' C\vec{\pi}^{(e)} + \tilde{E}\,C\vec{\pi}^{(e)} + iz\tilde{E}R^0\,C\vec{\pi}^{(e)} -$$

$$-\,\tilde{E}\,C\vec{\pi}^{(e)} + \Lambda' C\vec{\pi}^{(e)} = -\,\Lambda^0\vec{\pi}^{(e)} + iz\tilde{E}\,(z)\;R^0(z)\;C\vec{\pi}^{(e)}. \quad \text{(XII.169)}$$

Înmulțind acum primul și ultimul membru cu V și luînd limita $z \to 0$, rezultă simplu ecuația

$$\lim_{z\to 0} V\tilde{E}(z)V\,\vec{\pi}^{(e)} = -\,V\Lambda^0\,\vec{\pi}^{(e)} \quad \text{sau} \quad (V\Lambda^0 + \lim_{z\to 0} V\tilde{E}(z)V)\;V\vec{\pi}^{(e)} = 0. \quad \text{(XII.170)}$$

Exprimarea lui $\tilde{G}(z)$ ca transformată Laplace a lui $VG(\tau)V$ în relația obținută din (170) după substituția $\tilde{E}(z) = \tilde{G}(z) + \Lambda'$ conduce la (XII.135)

$$V(\Lambda^0 + \Lambda')\,V\vec{\pi}^{(e)} + \int_0^\infty \mathrm{d}\tau\, VG(\tau)V\vec{\pi}^{(e)} = 0 \quad \text{sau} \quad V\Gamma\,V\vec{\pi}^{(e)} = 0. \quad \text{(XII.171)}$$

(XII.139) se deduce din egalitatea rezultată prin înmulțirea cu CR^0 a primului și ultimului membru din (169); se substituie în această egalitate $R^0\Lambda^0$ cu $-\,izR^0 - 1$ (v. (44)) și se obține succesiv

$$CR^0 E\tilde{V}\vec{\pi}^{(e)} = C\vec{\pi}^{(e)} + iz\,CR^0\,\vec{\pi}^{(e)} + iz\,CR^0\,\tilde{E}R^0 C\vec{\pi}^{(e)}$$

$$C\vec{\pi}^{(e)} = \lim_{z\to 0} CR^0\,(z)\,\tilde{E}(z)\;V\vec{\pi}^{(e)} \quad \text{(XII.172)}$$

Exprimînd $CR^0\widetilde{EV}$ ca transformată Laplace a lui $\mathscr{C}(t)V$ se obţine (XII.139)

$$C\vec{\pi}^{(e)} = \int_0^\infty d\tau C\mathscr{C}(\tau)V\vec{\pi}^{(e)} = CAV\vec{\pi}^{(e)}. \qquad \text{(XII.173)}$$

Aceste rezultate ne permit să intuim următoarea evoluţie a sistemului, descris la momentul iniţial de un „vector" $\vec{\pi}$ arbitrar : componentele cinetică şi necinetică evoluează independent, prima avînd însă o evoluţie, determinată de ecuaţia cinetică, spre starea de echilibru ; evoluţia componentei necinetice poate fi comparată cu procesul de amestec în spaţiul fazelor [1] şi această evoluţie se încheie la atingerea stării de echilibru, cînd $(\hat{W}\vec{\pi})^{(e)}$ se anulează. Decuplarea ecuaţiilor pentru $\vec{\pi}_k$ şi $\vec{\pi}_{nk}$ ne asigură că vectorii care descriu starea de echilibru continuă să rămînă în submulţimea $\{W\vec{\pi}\}$.

Este simplu de arătat că în cazul sistemelor omogene şi al cuplajului slab cînd putem rămîne la ecuaţia cinetică generală (XII.164) în ordinul doi în λ, se obţine ecuaţia Landau. Plecînd de la ecuaţia cinetică generală, se poate deduce şi ecuaţia lui Boltzmann. Tehnica de calcul trebuie acum modificată deoarece este vorba de gaze nedense de particule care pot interacţiona puternic. Parametrul mic al teoriei este, ca de obicei, $\gamma = d_0^3 n$ şi trebuie luaţi termenii de ordine inferioare în n, dar teoretic, toate ordinele în λ (vezi ref. [9]).

XII.4. EVALUAREA DINAMICĂ A COEFICIENŢILOR CINETICI. REACŢII LINIARE

Teoria lui Kubo a reacţiilor liniare. Vom considera acum problema variaţiei valoriilor mediilor ale mărimii dinamice sub acţiunea unei perturbaţii mici, variabile în timp. Valoarea medie la un moment oarecare va depinde în general de media asimptotică ($t \to -\infty$) şi de perturbaţia de la toate momentele anterioare. Dacă perturbaţia este mică ne putem limita la prima aproximaţie care este liniară în perturbaţia dată. Vom vedea că media oricărei mărimi se exprimă de fapt cu ajutorul corelaţiilor temporale ale mărimii date şi ale perturbaţiei.

Este necesar să precizăm că ne referim aici numai la perturbaţiile mecanice impuse sistemului. Acestea, prin definiţie, descriu acţiunea unor cîmpuri externe prin simpla adăugare la hamiltonianul neperturbat a hamiltonianului care descrie interacţia dintre sistem şi cîmpuri. (Cîmpul se consideră dat astfel că în hamiltonianul care caracterizează sistemul statistic nu apare şi hamiltonianul cîmpului). Perturbaţiile care nu pot fi descrise în acest mod se vor numi termice. De exemplu, lucrul mecanic efectuat asupra sistemului prin variaţia volumului sau a altor parametri ai săi care nu sînt conjugaţi cu cîmpuri externe reale, reprezintă perturbaţii termice.

Dacă o perturbaţie externă acţionează asupra unui ansamblu statistic aflat în echilibru, atunci acesta trece într-o stare de neechilibru deoarece au fost modificate valorile de echilibru ale unor parametri (volumul,

[1] Vezi finalul paragrafului XI.4.

numărul de particule, temperatura, potențialul chimic etc.). În cazul perturbațiilor mecanice, sistemul părăsește starea de echilibru din cauza acțiunii cîmpurilor externe asupra particulelor sistemelor.

Fie[1] H hamitonianul sistemului în absența perturbației și fie $H^1(x,t)$ termenul hamiltonian care descrie perturbația, adică interacția dintre cîmpuri și particulele sistemului. El este presupus mic peste tot în spațiul Γ și timp și dependent explicit de timp. Vom folosi exprimarea formală (XII.53) a soluției ecuației Liouville (50) impunînd condiția limită

$$\lim_{t\to-\infty} \rho(t) = \rho_0\,; \qquad [H,\ \rho_0]=0 \tag{XII.174}$$

cu ρ_0 deci o distribuție de echilibru, în absența perturbației. Ne interesează soluțiile aproximative de ordinul întîi (liniare) în raport cu perturbația H^1, astfel că în integrala din (53) alegem $f \equiv \rho = \rho_0$ care este soluția în ordinul zero în raport cu H^1. Se obține

$$\rho(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\, \hat{\mathscr{H}}_{\tau-t}[H^1(\tau),\ \rho_0] = \rho_0 + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\, [H^1_{\tau-t}(\tau),\ \rho_0] \tag{XII.175}$$

unde[2] $H^1_{\tau-t}(\tau) \equiv \hat{\mathscr{H}}_{\tau-t} H^1(\tau)$ este perturbația în noua reprezentare construită cu operatorul de evoluție asociat hamitonianului H neperturbat. (A doua egalitate rezultă din proprietatea (16) și invarianța lui ρ_0 în raport cu acțiunea lui $\hat{\mathscr{H}}_t$).

Luînd media (construită cu (175)) a mărimii dinamice $A(x)$ la momentul t și folosind proprietățile (XII.4‴), (XII.77) rezultă

$$\langle A\rangle_t = \langle A\rangle^0 + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\, \langle [A,\ H^1_{\tau-t}(\tau)]\rangle^0 = \langle A\rangle^0 + \Delta(t). \tag{XII.176}$$

Folosind proprietatea (60), Δ poate fi exprimat sub oricare din formele

$$\Delta(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\, \langle [A,\ H^1_{\tau-t}(\tau)]\rangle^0 = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\, \langle [A_{t-\tau},\ H^1(\tau)]\rangle^0 \tag{XII.177}$$

unde am folosit notațiile și definițiile (54). Simple schimbări de variabile ($t' = t - \tau$) în integrale, conduc la

$$\Delta(t) = \int_0^{\infty} \mathrm{d}t'\, \langle [A,\ H^1_{-t'}(t-t')]\rangle^0 = \int_0^{\infty} \mathrm{d}t'\, \langle [A_{t'},\ H^1(t-t')]\rangle^0. \tag{XII.178}$$

---

[1] Notăm simplu cu x mulțimea $\{x\}$ a variabilelor canonice, introducînd a doua notație numai acolo unde este strict necesară.

[2] În general cu argumentul din paranteză desemnăm dependența explicită de timp, iar cu argumentul indice inferior — dependența implicită de timp, prin coordonatele canonice sau echivalent prin $\hat{\mathscr{H}}_t$.

Introducînd în locul corelaţiilor funcţia Green temporală retardată (care, cf. cu (60), depinde numai de diferenţa argumentelor temporale — indici inferiori):

$$G^r_{EF}(\tau - t) \equiv \theta(t - \tau) \langle [E_t, F_\tau] \rangle^0 = \theta(t - \tau) \langle [E_{t-\tau}, F] \rangle^0 =$$

$$= \theta(t - \tau) \langle [E, F_{\tau - t}] \rangle^0 \qquad \text{(XII.178)}$$

unde $\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$ deci $G^r_{EF} = \begin{cases} \langle\ \rangle^0 & \tau < t \\ 0 & \tau > t, \end{cases}$

putem extinde integralele pînă la ∞, deci

$$\Delta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, G^r_{AH^1(\tau)}(\tau - t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' G^r_{AH^1(t-t')}(-t'). \qquad \text{(XII.179)}$$

Formulele anterioare arată că „reacţia" $\langle A \rangle_t - \langle A \rangle^0 = \Delta(t)$ a sistemului la perturbaţia externă H^1, pînă la momentul t, se exprimă cu ajutorul unor corelaţii temporale de echilibru (ale mărimii dinamice A şi a perturbaţiei, mai exact a transformatelor lor prin $\hat{\mathscr{H}}$), integrate pe intervalul de timp anterior momentului t.

Deseori perturbaţia mecanică poate fi reprezentată sub forma

$$H^1(t) = -\sum_\beta B_\beta(x) F_\beta(t) = -B_\beta(x) F_\beta(t) \qquad \text{(XII.180)}$$

în care $F_\beta(t)$ nu depind de variabilele canonice iar $B_\beta(x)$ nu depind explicit de timp, fiind variabile dinamice conjugate „cîmpurilor" F_β. În acest caz Δ poate fi exprimat, de exemplu ca

$$\Delta = \int_{-\infty}^{t} d\tau \langle [A_{t-\tau}, B_\beta] \rangle^0 F_\beta(\tau) = \int_0^\infty dt' \langle [A_{t'}, B_\beta] \rangle^0 F_\beta(t - t') =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, G^r_{AB}(\tau - t) F_\beta(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt'\, G^r_{AB}(-t') F_\beta(t - t'). \qquad \text{(XII.181)}$$

Relaţiile introduse pînă aici pentru reacţia liniară a sistemelor se numesc relaţiile lui Kubo[1]. Kubo a dat demonstraţia cea mai generală a acestora şi le-a aplicat la teoria proceselor disipative liniare, atrăgînd astfel atenţia fizicienilor asupra posibilităţilor metodei. Caracteristica acestor relaţii

[1]) Teoria liniară a perturbaţiilor mecanice, aşa cum a fost abordată anterior, nu este atît de lipsită de probleme cum pare la prima vedere. O primă chestiune disputată este cea a semnificaţiei condiţiei limită (XII.174), (vezi ref. [19], Cap. III §15.1).

este exprimarea destul de generală a proprietăților de neechilibru în vecinătatea stărilor de echilibru cu ajutorul unor medii pe stările de echilibru. În cazul perturbației

$$H^1(x, t) = -B(x) F_0 \cos \omega t \, e^{\varepsilon t} = -Re\{B(x) F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t}\} \quad \text{(XII.182)}$$

introdusă adiabatic prin factorul $e^{\varepsilon t}$ și cu o singură armonică, de pulsație ω, oricare din relațiile (XII.177—179) conduce la o relație liniară între abaterea la momentul t și cîmpul $F(t) \equiv F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t}$ la același moment

$$\langle A \rangle_t - \langle A \rangle^0 = \mathrm{Re}\{\varkappa(\omega) F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t}\} = \mathrm{Re}\{\varkappa(\omega) F(t)\} \quad \text{(XII.183)}$$

unde [1]

$$\varkappa(\omega) \equiv -\int_0^\infty dt' \langle [A_{t'}, B] \rangle^0 e^{i\omega t' - \varepsilon t'} = -\int_{-\infty}^{\infty} dt' G^r_{AB}(t') e^{-i\omega t' + \varepsilon t'} = -\widetilde{G}^r_{AB}(\omega) \quad \text{(XII.184)}$$

(egală cu minus densitatea spectrală a funcției Green retardate a lui A și B în „punctul" ω) se numește susceptivitate (complexă) generalizată.

Formula (184) este numită formula lui Kubo pentru susceptivitate. Faptul că reacția $\Delta\langle A \rangle$ apare cu aceeași frecvență ca și perturbația este o consecință directă a faptului că ne-am oprit la aproximația liniară.

Exemplificăm rezultatele obținute în cazul în care perturbația este produsă de un cîmp electric omogen periodic introdus adiabatic

$$\vec{E}^{(e)}(t) = e^{\varepsilon t} \vec{E}_0^{(e)} \cos \omega t = \mathrm{Re}\{e^{-i\omega t + \varepsilon t} \vec{E}_0^{(e)}\}. \quad \text{(XII.184)}$$

Conductibilitățile electrice sînt definite ca niște coeficienți de proporționalitate între curentul electric macroscopic (media curentului microscopic) și cîmpul electric mediu din interiorul substanței considerate. Trebuie să precizăm relația dintre acesta și cîmpul electric extern dat $\vec{E}^{(e)}$ care acționează asupra sarcinilor. Apar două cazuri:

1) Dacă în hamiltonianul sistemului interacția dintre electroni (particule mobile) este considerată indirect, prin modificarea interacției electronilor cu rețeaua (fononii) „ecranată" de aceștia, atunci, pentru a nu considera efectul de ecranare încă odată, cîmpul mediu trebuie luat egal cu cîmpul exterior: $\vec{E} = \vec{E}^{(e)}$.

2) Dacă în hamiltonianul sistemului interacția dintre electroni (sarcinile mobile) este considerată explicit (separat de interacția lor cu rețeaua) atunci trebuie să considerăm efectul de ecranare și polarizare electrică a

[1] În final se efectuează limita $\varepsilon \to 0$. De fapt, în relațiile care apar, trebuie luată și limita termodinamică (lt.). Ordinea corectă este cea în care se efectuează întîi l.t.: ea asigură selecția soluțiilor retardate (cauzale) ale ecuației Liouville și în plus conduce la valori finite pentru coeficienții cinetici; (ref. [19] Cap. III).

mediului, cîmpul electric exterior $\vec{E}^{(e)}$ care acționează asupra sarcinilor fiind egal cu inducția electrică

$$\vec{E}^{(e)} = \vec{D} = \varepsilon(\omega) \cdot \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \langle \vec{P} \rangle. \tag{XII.185}$$

În primul caz perturbația $H^1(t)$ este

$$H^1(t) = -\sum_k e(\vec{E}_0^{(e)} \cdot \vec{r}_k)\, e^{\varepsilon t} \cos \omega t = -(\vec{E}_0^{(e)} \cdot \vec{P})\, e^{\varepsilon t} \cos \omega t = -\mathrm{Re}\,[E_{0\beta}^{(e)} P_\beta\, e^{-i\omega t + \varepsilon t}] \tag{XII.186}$$

unde $\vec{P}$ este vectorul de polarizare $\vec{P} \equiv \sum_k e\vec{r}_k$. Sub acțiunea perturbației apare curentul electric microscopic

$$\vec{J}_t = \sum_j e\dot{\vec{r}}_j(t) = \sum_j e\vec{p}_j/m = \dot{\vec{P}}_j \tag{XII.187}$$

a cărui medie, în starea de echilibru, este nulă : $\langle \vec{J} \rangle^0 = 0$. Conform. (XII.183 și 184)

$$\langle J_\alpha \rangle_t = \mathrm{Re}\,\{\sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_{0\beta}^{(e)} e^{-i\omega t + \varepsilon t}\} \tag{XII.188}$$

unde $\sigma_{\alpha\beta}$ sînt componentele tensorului conductivităților electrice

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\int_0^\infty dt' e^{i\omega t' - \varepsilon t'} \langle [J_{\alpha t'}, P_\beta] \rangle^0. \tag{XII.189}$$

Rezultatele obținute în al doilea caz se obțin din cele anterioare prin substituția $\vec{E}^{(e)} \to \vec{D} = \varepsilon(\omega)\, \vec{E}$ și

$$\langle J_\alpha \rangle_t = \mathrm{Re}\,\{\varkappa_{\alpha\beta}(\omega)\, D_\beta\, e^{-i\omega t + \varepsilon t}\} \tag{XII.190}$$

unde

$$\varkappa_{\alpha\beta} \equiv -\int_0^\infty dt'\, e^{i\omega t' - \varepsilon t'} \langle [J_{\alpha t'}, P_\beta] \rangle^0 \tag{XII.191}$$

diferă de coeficienții $\sigma_{\alpha\beta}$, medierea fiind aici diferită de medierea din (189) datorită structurilor diferite ale hamiltonienilor în cele două cazuri. $H(\omega)$ sînt de data aceasta susceptibilitățile electrice. Introducînd în (190) relația $D_\beta = \varepsilon_{\beta\gamma}(\omega)\, E_\gamma$ și comparînd rezultatul cu (188) se deduce

$$\sigma_{\alpha\beta} = \varkappa_{\alpha\gamma} \cdot \varepsilon_{\gamma\beta}\,; \quad \sigma = \varkappa \cdot \varepsilon. \tag{XII.192}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XII.187 și 188) rezultă

$$\langle J_\alpha \rangle_t = \langle \dot{P}_\alpha \rangle_t ; \quad \langle P_\alpha \rangle_t = -\frac{1}{i\omega} \langle J_\alpha \rangle_t$$

astfel că (185) se poate rescrie astfel

$$\vec{D} = \vec{E} - \frac{4\pi}{i\omega} \langle \vec{J} \rangle = \left[1 - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma(\omega) \right] \vec{E} = \varepsilon(\omega) \vec{E} . \quad \text{(XII.193)}$$

Ținînd cont și de (192) se vede posibilitatea ca $\varepsilon(\omega)$ și $\sigma(\omega)$ să fie exprimați în funcție de $\varkappa$; într-adevăr

$$1 - \frac{4\pi}{i\omega} \varkappa(\omega) \varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega) ; \quad \varepsilon(\omega)^{-1} = 1 + \frac{4\pi}{i\omega} \varkappa(\omega) ;$$

$$\sigma(\omega) = \varkappa(\omega) \left[1 + \frac{4\pi}{i\omega} \varkappa(\omega) \right]^{-1} . \quad \text{(XII.194)}$$

Curentul electric este un aspect al procesului ireversibil care se declanșează în prezența unui cîmp electric exterior. Cazul cîmpului omogen static se obține în limita $\omega \to 0$, conducînd în general la rezultate finite. Limita $t \to \infty$ ne conduce apoi la valoarea de staționaritate a curentului. În cazul electronilor cvasiliberi, identificăm hamiltonianul neperturbat cu $H^0 = \sum_i \vec{p}_i^2/m$ astfel că, în (189), $J_{\alpha_{t'}} \equiv \hat{\mathcal{H}}_{t'} J_\alpha = J_\alpha$, deoarece J_α depinde doar de impulsuri. Folosind expresiile lui $\vec{P}$ și $\vec{J}_t$ și relațiile $[p_{j_\alpha}, r_{k_\beta}] = \delta_{jk} \cdot \delta_{\alpha\beta}$ și limitîndu-ne la unitatea de volum se obține

$$[J_{\alpha_{t'}}, P_\beta] = [J_\alpha, P_\beta] = \sum_{j,k} \frac{e^2}{m} \delta_{jk} \cdot \delta_{\alpha\beta} = \frac{ne^2}{m} \cdot \delta_{\alpha\beta} . \quad \text{(XII.195)}$$

Din (189) rezultă atunci simplu

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{ne^2}{m} \frac{1}{i\omega - \varepsilon} \xrightarrow{\varepsilon \to 0} -\frac{ne^2}{im\omega} \delta_{\alpha\beta} \quad (n\text{-densitatea electronică}) \quad \text{(XII.196)}$$

și din (193) rezultă următoarea contribuție la permitivitatea electrică, în cîmp periodic, a electronilor cvasiliberi

$$\Delta\varepsilon = -\frac{4\pi}{i\omega} \sigma(\omega) = -\frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} . \quad \text{(XII.197)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O formulă, extrem de importantă prin generalitatea ei, pentru conductivitatea σ, se obține dacă în (XII.175), pe baza faptului că $\rho_0 \sim \exp(-\beta H)$, se face înlocuirea

$$[H^1(\tau),\ \rho_0] = -\beta\,[H^1(\tau), H]\,\rho_0 \tag{XII.198}$$

și apoi se calculează media $\langle A\rangle_t$. Definind

$$[A, H] \equiv \dot{A}\ [H^1, H] = \dot{H}^1 \tag{XII.199}$$

și folosind proprietățile (4''') și (76) se obține $\langle \dot{E}F\rangle^0 + \langle E\dot{F}\rangle^0 = 0$ deci

$$\langle A\rangle_t - \langle A\rangle^0 = \Delta = -\beta\int_0^\infty \mathrm{d}t'\,\langle A\dot{H}^1_{-t'}(t-t')\rangle^0 = \beta\int_0^\infty \mathrm{d}t'\langle \dot{A}_{t'}\,H^1(t-t')\rangle^0 \tag{XII.200}$$

În cazul perturbației (XII.184), folosind (187) se obține

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \beta\int_0^\infty \mathrm{d}t'\,\langle J_\alpha J_{\beta\,-t'}\rangle^0\, e^{i\omega t' - \varepsilon t'} = \beta\int_0^\infty \mathrm{d}t'\,\langle J_{\alpha_{t'}}\,J_\beta\rangle^0\, e^{i\omega t' - \varepsilon t'} \tag{XII.201}$$

cu limita evidentă în cazul static ($\omega \to 0$). Cf. formulei (201), componentele tensorului conductivitate electrică $\sigma_{\alpha\beta}$ se exprimă ca integrale temporale ale unor corelații temporale de echilibru de ordinul doi pentru componentele curentului microscopic, adică cu ajutorul fluctuațiilor de echilibru ale cunrentului electric.

Rezultatul acesta este destul de general. Se poate arăta că în cazul conductibilității termice apare corelația curenților de căldură iar în cazul vîscozității apare corelația curenților de impuls, deși ambele procese nu pot fi considerate perturbații mecanice, căci nu există un termen hamiltonian de perturbație care să le descrie. Pentru obținerea rezultatelor amintite, în ultimele două cazuri Mori face ipoteza că sistemul se află în echilibru local (v. ref. [9]).

Să considerăm acum reacțiile sistemului pentru înseși funcțiile dinamice B_α care apar în perturbația mecanică (XII.180). Din (181) se deduce :

$$\langle B_\alpha\rangle_t - \langle B_\alpha\rangle^0 = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau\,\varkappa_{\alpha\beta}(t-\tau)\ F_\beta(\tau) = \int_0^\infty \mathrm{d}t'\,\varkappa_{\alpha\beta}(t')\,F_\beta(t-t') =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau\, G^r_{B_\alpha B_\beta}(t-\tau)\,F_\beta(\tau) \tag{XII.202}$$

unde

$$\varkappa_{\alpha\beta}(t-\tau) \equiv -\langle [B_{\alpha_{t-\tau}},\ B_\beta]\rangle^0 \tag{XII.203}$$

se numesc tot susceptivități (generalizate).

Ne interesează forma locală a relațiilor liniare (203), adică relațiile dintre curentul macroscopic al mărimii B_α, identificat cu $\langle \dot{B}_\alpha \rangle_t$ și forțele F_β. Mărimile B și $\dot{B}$ fiind funcții dinamice (dependente de timp doar prin intermediul variabilelor canonice), din (76) rezultă $\langle \dot{B}_\alpha \rangle^0 = 0$ astfel că curenții macroscopici $\langle \dot{B}_\alpha \rangle_t$ caracterizează starea de neechilibru. Aplicînd aceleași raționamente ca mai înainte se deduce simplu

$$\langle \dot{B}_\alpha \rangle_t = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \, L_{\alpha\beta}(t-\tau) F_\beta(\tau) = \int_0^\infty \mathrm{d}t' \, L_{\alpha\beta}(t') F_\beta(t-t') \quad \text{(XII.204)}$$

unde

$$L_{\alpha\beta}(t-\tau) \equiv -\langle [\dot{B}_{\alpha_{t-\tau}}, B_\beta] \rangle^0 = -\langle [\dot{B}_{\alpha_t}, B_{\beta_{-\tau}}] \rangle^0 \quad \text{(XII.205)}$$

se numesc coeficienți cinetici. Folosind proprietățile (4'') și (86) se deduce simplu simetria coeficienților $L_{\alpha\beta}$

$$L_{\alpha\beta}(t) = \langle [\dot{B}_{\alpha_t}, H] \rangle^0 = \langle [B_{\alpha_t}, H], B_\beta] \rangle^0 = \langle [[H, B_\beta], B_{\alpha_t}] \rangle^0 - \quad \text{(XII.206)}$$

$$- \overbrace{\langle [[B_\beta, B_{\alpha_t}], H] \rangle^0}^{0} = L_{\beta\alpha}(-t)$$

Pe baza proprietății (86) rezultă deci

$$L_{\alpha\beta}(t)_{\overrightarrow{H}} = L_{\beta\alpha}(-t) = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta L_{\beta\alpha}(t)_{\overrightarrow{-H}}; \quad (\varepsilon_{A,B} = \pm 1). \quad \text{(XII.207)}$$

Lăsăm în seama cititorului stabilirea relațiilor pentru transformatele Fourier ale coeficienților cinetici.

Relațiile de simetrie (207) sînt cazuri particulare ale relațiilor de simetrie ale lui Onsager, pentru coeficienții cinetici în general, în termodinamica liniară a proceselor ireversibile. Funcțiile $L_{\alpha\beta}(t-\tau)$ sînt sensibil nenule numai în domeniul $|t-\tau| \sim t_c$ unde t_c este timpul de corelație, și ele tind spre zero cînd $|t-\tau| \to \infty$. Dacă forțele $F_\beta(\tau)$ variază lent în timp (sînt cvsistatice) atunci ele se pot factoriza în fața integralei (204) și în acest caz rezultă

$$\langle \dot{B}_\alpha \rangle_t = L_{\alpha\beta} F_\beta(t) \quad \text{(XII.208)}$$

unde

$$L_{\alpha\beta} \equiv \int_0^\infty \mathrm{d}t' \, e^{-\varepsilon t'} L_{\alpha\beta}(t') = -\int_0^\infty \mathrm{d}t' \, e^{-\varepsilon t'} \langle [\dot{B}_{\alpha_t}, B_\beta] \rangle^0 = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta L_{\beta\alpha} \quad \text{(XII.209)}$$

BCUJASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sînt componentele tensorului coeficienților cinetici pentru procesele cvasistaționare. Relația (208) este o relație de proporționalitate între curentul macroscopic la momentul t și forțele de la același moment. Relațiile de tipul (204) și (208) sînt cunoscute sub denumirea de relații liniare între curenți și forțe și sînt fundamentale în termodinamica liniară a proceselor ireversibile.

Rezultatele anterioare pot fi transformate cu ușurință (folosind analogiile date în §XII.1) pentru a descrie sistemele cuantice. Este simplu de arătat că reacția pentru observabila A este

$$\langle A\rangle_t = \langle A\rangle^0 + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H^1_{\tau-t}(\tau)]\rangle^0 = \langle A\rangle^0 + \Delta(t) \quad \text{(XII.210)}$$

unde, prin definiție

$$E_t \equiv e^{\frac{i}{\hbar}Ht} E\, e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \quad (E - \text{operator în reprezentarea Schrödinger}). \quad \text{(XII.211)}$$

iar

$$\langle [E_t, F_\tau]\rangle^0 \equiv \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}_0 [E_t, F_\tau]);\ ([\rho_0, H] = 0) \quad \text{(XII.212)}$$

este corelația temporală a observabilelor și, ca medie pe ansamblele staționare, depinde numai de diferența argumentelor temporale. Cu această proprietate $\Delta(t)$ mai poate fi exprimat ca în (XII.177—178). Funcția Green retardată se definește în acest caz prin :

$$G^r_{EF}(\tau - t) \equiv \theta(t-\tau)\frac{1}{i\hbar}\langle [E_t, F_\tau]\rangle^0 = \theta(t-\tau)\frac{1}{i\hbar}\langle [E_{t-\tau}, F]\rangle^0 = \quad \text{(XII.213)}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\langle [E, F_{\tau-t}]\rangle^0$$

și deci Δ are o reprezentare identică cu cea din cazul clasic (180).

De asemenea, din (XII.182) se deduce direct expresia susceptibilității în cazul perturbației cuantice de tipul (180) și anume

$$\varkappa(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty \mathrm{d}t' \langle [A_{t'}, B]\rangle^0 e^{i\omega t' - \varepsilon t'} = \quad \text{(XII.214)}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t' \theta(t') \langle [B, A_{t'}]\rangle^0 e^{i\omega t' - \varepsilon t'} \equiv \tilde{G}_{BA}(\omega).$$

Teorema de disipație-fluctuație. Formulele lui Kubo au o reprezentare extrem de interesantă și utilă cunoscută sub numele de teorema de disipație-fluctuație.

Pentru a obține această reprezentare, explicităm mediile statistice în reprezentarea energie, cu sistemul complet de funcții proprii φ_ν ale hamiltonianului neperturbat H cu valorile proprii E_ν. Presupunem $\rho_0 = Z^{-1}e^{-\beta H}$. (În cazul distribuției macrocanonice se poate opera (analog) cu sistemul complet de funcții proprii ale operatorului $H - \mu N$). Se obține

$$\langle BA_{t'}\rangle^0 \equiv \mathrm{Tr}\,(\rho_0\, BA_{t'}) = Z^{-1}\,\mathrm{Tr}\left\{e^{-\beta H}\, B\, e^{\frac{i}{\hbar}Ht'}\, A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht'}\right\} =$$

$$= Z^{-1}\, e^{-\beta E_\nu}\, B_{\nu\sigma}\, e^{\frac{i}{\hbar}E_\sigma t'}\, A_{\sigma\nu}\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_\nu t'} = Z^{-1}\, B_{\nu\sigma}\, A_{\sigma\nu}\, e^{-\beta E_\nu}\, e^{-i\omega_{\nu\sigma}t'}\,; \quad \text{(XII.215)}$$

$$\langle A_{t'}\, B\rangle^0 = Z^{-1}\, A_{\alpha\beta}\, B_{\beta\alpha}\, e^{-\beta E_\alpha}\, e^{i\omega_{\alpha\beta}\, t'} = Z^{-1}\, B_{\nu\sigma}\, A_{\sigma\nu}\, e^{-\beta E_\sigma}\, e^{-i\omega_{\nu\sigma}t'} \quad \text{(XII.216)}$$

unde

$$\omega_{\nu\sigma} \equiv \frac{1}{\hbar}\,(E_\nu - E_\sigma). \quad \text{(XII.217)}$$

Atunci, cf. (XII.214), funcția

$$G_{BA}(\tau) \equiv \theta(\tau)\,\frac{1}{i\hbar}\,\langle [B, A_\tau]\rangle^0 = Z^{-1}\, B_{\nu\sigma}\, A_{\sigma\nu}\,\frac{1}{i\hbar}\, e^{-\beta E_\nu}\left(1 - e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}\right) e^{-i\omega_{\nu\sigma}\tau}\,\theta(\tau) \quad \text{(XII.218)}$$

are transformata Fourier egală cu susceptivitatea

$$\underset{AB}{\varkappa}(\omega) = \tilde{G}_{BA}\,(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau\; G_{BA}\,(\tau)\; e^{i\omega\tau} = \quad \text{(XII.219)}$$

$$= \frac{Z^{-1}}{i\hbar}\, B_{\nu\sigma}\, A_{\sigma\nu}\, e^{-\beta E_\nu}\left(1 - e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\, e^{-i(\omega_{\nu\sigma}-\omega)\tau}\,\theta(\tau)\cdot$$

Folosind acum următoarea reprezentare integrală a lui $\theta(\tau)$:

$$\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-ix\tau}}{x+i\varepsilon}\,\mathrm{d}x = \begin{cases} 1 & \tau > 0 \text{ (se integrează pe semicercul inferior din planul } x \text{ complex)}; \\ 0 & \tau < 0 \text{ (se integrează pe semicercul superior)}; \\ & (\varepsilon > 0) \end{cases} \quad \text{(XII.220)}$$

în (219), obținem pentru termenul integral reprezentarea

$$\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\, e^{-i(\omega_{\nu\sigma}-\omega)\tau}\,\frac{e^{-ix\tau}}{x+i\varepsilon} = i\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{\delta(\omega-\omega_{\nu\sigma}-x)}{x+i\varepsilon} = \frac{i}{\omega-\omega_{\nu\sigma}+i\varepsilon} =$$

$$= i\mathscr{P}\frac{1}{\omega-\omega_{\nu\sigma}} - i\cdot i\,\pi\,\delta\,(\omega-\omega_{\nu\sigma})\,;\ (\varepsilon\to 0,\ \varepsilon>0) \quad \text{(XII.221)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\mathscr{P}$ indică luarea valorii principale a integralelor. Substituind în (219) se deduce

$$\varkappa'_{(\omega)} \equiv \mathrm{Re}\ \varkappa^{(\omega)}_{AB} = \mathrm{Re}\ \tilde{G}_{BA}\ (\omega) = (Z\hbar)^{-1}\ e^{-\beta E_\nu}\left(1 - e^{\beta\hbar\omega_{\nu\mu}}\right)\mathscr{P}\ \frac{1}{\omega - \omega_{\nu\sigma}}\ B_{\nu\sigma}\ A_{\sigma\nu} \tag{XII.222}$$

$$\varkappa''_{(\omega)} \equiv \mathrm{Im}\ \varkappa_{AB}\ (\omega) = \pi(Z\hbar)^{-1}\ e^{-\beta E_\nu}\ \left(1 - e^{\beta\hbar\omega_{\nu\mu}}\right)\delta(\omega - \omega_{\nu\sigma})\ B_{\nu\sigma}\ A_{\sigma\nu}. \tag{XII.223}$$

Considerăm acum corelația de echilibru (simetrică)

$$C^0_{AB}\ (\tau) = \frac{1}{2}\ \langle A_\tau\ B + B\ A_\tau\rangle^0 = (2Z)^{-1}\ e^{-\beta E_\nu}\left(1 + e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}\right)e^{-i\omega_{\nu\sigma}\tau}\ B_{\nu\sigma}\ A_{\sigma\nu} \tag{XII.224}$$

a cărei transformată Fourier este distribuția

$$C^0_{AB}\ (\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} C^0_{AB}(\tau)\ e^{i\omega\tau}\ \mathrm{d}\tau = \pi Z^{-1}\ B_{\nu\sigma}\ A_{\sigma\nu}\ e^{-\beta E_\nu}\left(1 + e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}\right)\delta(\omega - \omega_{\nu\sigma}). \tag{XII.225}$$

Comparînd (224) și (223) se obține următoarea relație importantă dintre partea imaginară a susceptivității, $\varkappa''_{(\omega)}$ și densitatea spectrală a corelației (fluctuației, dacă alegem $\langle A\rangle^0 = \langle B\rangle^0 = 0$) de echilibru a observabilelor A și B

$$\varkappa''_{AB}\ (\omega) = \hbar^{-1}\ \frac{1 - e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}}{1 + e^{\beta\hbar\omega_{\nu\sigma}}}\ \tilde{C}^0_{AB}\ (\omega) = \hbar^{-1}\ \mathrm{th}\ \frac{1}{2}\ \beta\ \hbar\ \omega_{\nu\sigma}\ \tilde{C}^0_{AB}\ (\omega). \tag{XII.226}$$

În limita clasică $\left(\hbar \to 0\,;\ \hbar^{-1}\mathrm{th}\frac{1}{2}\ \beta\ \hbar\ \omega_{\nu\sigma} \to \frac{1}{2}\beta\omega\right)$ relația are forma

$$\varkappa''_{AB}\ (\omega) = \frac{\omega}{2kT}\ \tilde{C}^0_{AB}\ (\omega). \tag{XII.227}$$

Din (222) și (223) rezultă și relațiile de dispersie. În particular, relația

$$\varkappa'\ (\omega) = \frac{1}{\pi}\ \mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varkappa''(\omega')}{\omega' - \omega}\ \mathrm{d}\omega' \tag{XII.228}$$

împreună cu (226) sau (227)), permit exprimarea părților reală și imaginară ale susceptivității în funcție de densitatea spectrală $\tilde{C}^0_{AB}(\omega)$. Formulele

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(226) și (227) reprezintă teorema de disipație-fluctuație care stabilește legătura între niște coeficienți macroscopici (care caracterizează variația mediei (reacția macroscopică) în prezența unei perturbații) și corelațiile (fluctuațiile) temporale de echilibru. Această teoremă stabilește deci o dublă legătură : între nivelele macroscopic (la care le determinăm pe primele) și macroscopic (la care le concepem pe ultimele), între proprietățile de echilibru (corelațiile) și cele de neechilibru (reacția).

Prima teoremă de acest tip a fost teorema lui Nyquist. În 1951, Callen și Welton au demonstrat prima teoremă generală de fluctuație-disipație și au inițiat astfel o orientare majoră în fizica statistică.

Numeroase rezultate de acest fel intră în categoria teoremelor de disipație-fluctuație. Remarcăm că aceste teoreme permit calcularea coeficienților cinetici, fără a folosi ecuațiile cinetice și aceștia au proprietăți compatibile cu coeficienții termodinamici, ale căror proprietăți dealtfel le justifică. Calculele nu devin însă mai simple, deoarece trebuie calculate corelațiile temporale. Modul în care se fac aceste calcule a fost sugerat în cursul obținerii relației ((XII.197), deși modelul ales este extrem de simplu.

ANEXA A

Funcțiile caracteristice și utilitatea lor

Principiul II al termodinamicii afirmă că δQ_{rev} (schimbul de căldură, reversibil, al unui sistem termodinamic) are un numitor integrant care depinde doar de temperatura empirică a sistemului și care poate fi considerat ca definiție a temperaturii absolute T. Avem deci

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \Sigma A_i da_i}{T} \tag{A.1}$$

U fiind energia internă a sistemului considerat, A_i „parametrii de forță" ai sistemului și a „parametrii de poziție". Este definită astfel o funcție, entropia,

$$S(U, a_1, a_2, \ldots, a_n) \tag{A.2}$$

a cărei diferențială este dată de (A.1). Scriind

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{a_i} dU + \sum \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{U, a_{j \neq i}} da_i \tag{A.3}$$

(unde prin indicele a_i am înțeles că *toți* parametrii a_i sînt menținuți constanți, iar prin $U, a_{j \neq i}$ că U și toți parametrii a_j excepîndu-l pe a_i sînt menținuți constanți), obținem identificînd (A.1) cu (A.3)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_{a_i}, \quad \frac{A_i}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{U, a_{j \neq i}} ; \tag{A.4}$$

Folosind și proprietatea bine cunoscută a derivatelor parțiale mixte de ordinul doi ale unei funcții continue $F(x, x_2, \ldots, x_n)$,

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\right) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right) \tag{A.5}$$

se obține rezultatul important că dacă la un sistem termodinamic în echilibru cunoaștem dependența entropiei de parametrii termodinamici a_i ai sistemului atunci putem obține din (A.4) și (A.5) toate proprietățile sale termodinamice. Entropia este o funcție caracteristică a sistemului.

Trecînd de la entropie la alte funcții caracteristice ale sistemului prin modificarea variabilelor independente prin procedeul cunoscut a lui Legende putem obține definiții mai adecuate ale mărimilor termodinamice la condiții experimentale mai realiste.

ANEXA B

Variația medie a volumului din spațiul fazelor la o modificare adiabatică a parametrilor

La o modificare adiabatică a parametrilor a_i volumul din spațiul fazelor se poate modifica atît ca urmare a modificării ΔE a energiei medii (ca valoare) fie ca urmare a deformării hipersuprafeței de energie constantă. Deci

$$\overline{\Delta\Gamma} = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\right)_{a_j} \overline{\Delta E} + \sum_j \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial a_j}\right)_E \Delta a_j. \tag{B.1}$$

Știm că

$$\overline{\Delta E} = -\sum A_j \Delta a_j, \text{ unde } A_j = -e^{-\Phi} \int_\varepsilon \frac{(\partial E/\partial a_j)_{q,p}}{|\operatorname{grad} E|}\, d\varepsilon.$$

Fie ε și ε'' cele două hipersuprafețe ce corespund *aceleiași* energii E, pentru parametrii inițiali a_i, respectiv pentru parametrii modificați adiabatic $a_i + \Delta a_i$. Cel de-al doilea termen din (B.1) este, evident, egal cu volumul dintre cele două hipersuprafețe ε și ε'', deci notînd cu Δn distanța (pozitivă dacă hipersuprafața ε este exterioară hipersuprafeței ε'' și negativă în caz contrar) dintre cele două hipersuprafețe, avem

$$\sum_j \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial a_j}\right)_E \Delta a_j = \int_\varepsilon \Delta n\, d\varepsilon. \tag{B.2}$$

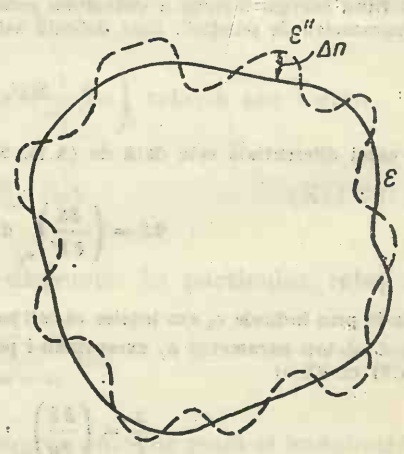


Fig. B.1

Fie (p', q') un punct oarecare de pe hipersuprafața ε''. Este evident că, în general, hipersuprafața care conține punctul (p', q') dat la valorile inițiale ale parametrilor a_j va corespunde unei energii E', în general, diferită de E și că dintr-un punct al acestei hipersuprafețe se poate ajunge pe hipersuprafața de energie E prin modificarea adiabatică a parametrilor a_i, adică avem

$$E'(p', q', a) = \sum_j \left(\frac{\partial E'}{\partial a_j}\right)_{p,q} \Delta a_j = E. \tag{B.3}$$

Avem evident, în fiecare punct de pe suprafața ε'' din spațiul fazelor

$$E' = E + \Delta n\,|\text{grad}\ E'|. \tag{B.4}$$

Deoarece E' diferă puțin de E, în ordinul întîi de aproximație putem pune $(\partial E'/\partial a_j)_{p,q} = (\partial E/\partial a_j)_{p,q}$ și $|\text{grad}\ E'| = |\text{grad}\ E|$ și comparînd (B.3) cu (B.4) obținem

$$\Delta n = -\frac{\sum_j (\partial E/\partial a_j)_{p,q}\,\Delta a_j}{|\text{grad}\ E|}. \tag{B.5}$$

Introducînd acest rezultat în (B.2) obținem formula utilizată în text. Se mai obține și consecința importantă

$$\Delta\Gamma = 0 \tag{B.6}$$

care se poate formula ca invarianța volumului din spațiul fazelor la o schimbare adiabatică a parametrilor sistemului.

ANEXA C

Teoria lui Wilson a proprietăților critice. Metoda ecuațiilor grupului de renormare[1)]

O remarcabilă generalizare a teoriei lui Kadanoff a proceselor critice a fost propusă recent de către Kenneth Wilson prin plasarea construcției lui Kadanoff în contextul așa ziselor ecuații ale grupului de renormare, cu coeficienți analitici ale căror soluții de punct fix descriu singularitățile critice.

Inițial, Wilson folosește direct rezultatele construcției lui Kadanoff pentru a introduce aceste ecuații și ele sînt construite (în cadrul unor ipoteze plauzibile) mai ușor și mai direct decît soluțiile lor în punctul critic (în absența ecuațiilor).

Într-o construcție simplistă, modelului lui Ising considerat îi asociem clasa de modele descrise de funcția de partiție

$$Z = \sum_{\{s_\alpha\}} \exp\left\{\mathcal{J}_L \sum_{<\alpha,\,\beta>} s_\alpha\, s_\beta + h_L \sum_\alpha s_\alpha\right\} \tag{C.1}$$

în care L este parametrul de scală. Dacă variabilele s_α asociate acum blocurilor din construcția lui Kadanoff iau numai valorile ± 1 trebuie să acceptăm că în această construcție simplistă, $\mathcal{J}_L$ și h_L sînt parametri care definesc un hamiltonian efectiv și ei reține dependența de procedeul de construcție a clasei și de parametrul de scală L.

Fixînd parametrii $\mathcal{J}_L$ și h_L sîntem obligați să modificăm valorile posibile ale lui s_α; într-adevăr, valorile $s_\alpha = \pm 1$ nu pot descrie toate configurațiile spinilor din cele L^d celule elementare din blocul de latură L (în unități egale cu constanta rețelei originale) și dimensiune spațială d.

Pentru ca toate modelele (C.1) să aibă aceleași proprietăți în vecinătatea stărilor critice, se cere ca potențialul Gibbs per spin să fie același pentru toate modelele adică

$$g(\mathcal{J}_L, h_L) = L^d\, g(\mathcal{J}, h). \tag{C.2}$$

Deoarece în fiecare rețea se operează cu distanțe măsurate în unități egale cu constanta rețelei se mai impune și condiția

$$\xi\,(\mathcal{J}_L, h_L) = L^{-1}\,\xi(\mathcal{J}, h) \tag{C.3}$$

unde ξ este distanța de corelație.

[1)] În această anexă sînt expuse rezultatele recente ale metodei ecuațiilor grupului de renormare aplicate la evaluarea indicilor critici.

Wilson arată că dacă se acceptă relațiile anterioare și ecuațiile grupului de renormare care descriu structura clasei (C.1) (adică relația dintre două exemplare ale acestei clase), atunci în cazul sistemelor cu fluctuații mari în stările critice, pentru care

$$\xi(\mathcal{J}_c,\ 0) = \infty \tag{C.4}$$

sau, mai general, în prezența unui al treilea parametru q,

$$\xi(\mathcal{J}_c(q),\ 0,\ q) = \infty \tag{C.5}$$

se pot deduce proprietățile de omogenitate și universalitate, în vecinătatea stărilor critice, nefiind necesară construcția particulară (în blocuri) a lui Kadanoff.

Cu alte cuvinte, scopul construcției lui Wilson este să obțină ecuațiile grupului de renormare care în acest caz sînt ecuații diferențiale pentru $\mathcal{J}_L$ și h_L și să nu impună direct o anumită dependență de L a lui $\mathcal{J}_L$ și h_L.

Pentru aceasta se renunță la restricțiile: L — număr natural, $1 \ll L \ll \xi/a$ impuse în construcția lui Kadanoff, presupunînd L un parametru continuu și menținînd în aceste condiții ecuațiile (2) și (3).

Să remarcăm că trecerea de la $\mathcal{J}_L$, h_L la $\mathcal{J}_{2L}$, h_{2L} în construcția lui Kadanoff nu depinde explicit de L deoarece trecerea implică combinația a 2^d blocuri într-un nou bloc și $\mathcal{J}_{2L}$, h_{2L} depind doar de $\mathcal{J}_L$, h_L și în același fel oricare ar fi $L \ll \xi/a$. Soluțiile (X.117—118) ale lui Kadanoff satisfac această condiție; de exemplu $h_{2L} = 2^x L^x h = 2^x h_L$.

Vom cere atunci ca variațiile

$$\mathcal{J}_{L+\varepsilon L} - \mathcal{J}_L = \frac{\partial \mathcal{J}_L}{\partial L} \cdot \varepsilon L + \ldots\ ; \quad h_{L+\varepsilon L} - h_L = \frac{\partial h_L}{\partial L} \cdot \varepsilon L + \ldots\ ; \tag{C.6}$$

să depindă explicit doar de $\mathcal{J}_L$ și h_L (și nu de L) și vom presupune

$$\frac{\partial \mathcal{J}_L}{\partial L} = L^{-1} u(\mathcal{J}_L,\ h_L^2)\ ; \quad \frac{\partial h_L}{\partial L} = L^{-1} h_L v(\mathcal{J}_L,\ h_L). \tag{C.7}$$

(În cazul modelelor Ising suma de stare (C.1) rămîne neschimbată la schimbarea semnului cîmpului h).

Ultima ecuație arată, în ipoteza analiticității lui v, că $h_L = 0$ este o soluție de staționaritate. De altfel construcția lui Kadanoff sugerează că u și v sînt analitice în punctul critic. Sumele extinse pe spinii din interiorul unui bloc și de la granițe nu pot conduce la expresii ale lui $\mathcal{J}_L$, h_L singulare în J și h la L fixat. Ecuațiile (C.7) sînt ecuațiile grupului de renormare. Rezolvarea ecuațiilor nu este simplă, dar în vecinătatea punctelor critice proprietățile lor sînt mai ușor de găsit. Definind acum $\mathcal{J}_c$ ca de obicei, prin relația $\mathcal{J}_c = J/kT_c$, să analizăm ce comportări sînt posibile în vecinătatea punctului critic pentru $\mathcal{J}_L$ și h_L ca funcții de parametrul L.

Dacă temperatura este puțin deasupra temperaturii critice ($T \gtrsim T_c$) într-un cîmp nenul dar foarte mic ($h \gtrsim 0$) atunci $\mathcal{J} \lesssim \mathcal{J}_c$ și dacă L crește începînd de la valoarea 1 (corespunzătoare rețelei originale), din relația (5), conform căreia produsul dintre L și $\xi(J_L,\ h_L)$ este independent de L, deducem că $\xi(J_L,\ h_L)$ scade, ceea ce înseamnă clar o îndepărtare de punctul critic și implicit o micșorare a lui $\mathcal{J}_L$, plecînd, așa cum am văzut, de la valori subcritice. Dacă temperatura este puțin sub temperatura critică ($T \lesssim T_c$) $\mathcal{J} \gtrsim \mathcal{J}_c$ și din (5) deducem că odată cu creșterea lui L, distanța de corelație ξ_L descrește și deci din nou ne depărtăm de punctul critic ceea ce înseamnă că parametrul $\mathcal{J}_L$ crește în continuare o dată cu L.

Dacă $T = T_c (\mathcal{J} = \mathcal{J}_c)$ și $h = 0$ atunci, prin definiție, distanța de corelație este infinită (v. 4) și din (3) se deduce că și

$$\xi(\mathcal{J}_L,\ h_L) = \infty \tag{C.8}$$

pentru valorile finite ale lui L, ceea ce înseamnă păstrarea stării critice adică $\mathcal{J}_L = \mathcal{J}_c$ pentru $h_L = 0$, pentru toate valorile finite ale lui L. Cu alte cuvinte, soluția ecuațiilor (7) ale grupului de renormare, cu condițiile limită

$$\mathcal{J}_{L=1} \equiv \mathcal{J} = \mathcal{J}_c\ ; \quad h_{L=1} = h = 0 \tag{C.9}$$

este soluția

$$\mathcal{J}_L = \mathcal{J}_c\,;\; h_L = 0 \tag{C.10}$$

Revenind la ecuațiile (7) remarcăm că $h_L = 0$ este într-adevăr o soluție staționară a ultimei ecuații și pentru că soluția (10) verifică și prima ecuație se deduce că

$$u(\mathcal{J}_c,\, 0) = 0, \tag{C.11}$$

funcțiile din sistemul (7) rămînînd finite în punctul critic. Punctul critic este un punxt fix de instabilitate al ecuațiilor grupului de renormare: cît timp $\mathcal{J}_{L=1} = \mathcal{J} \neq \mathcal{J}_c$ (și $h_{L=1} = h = 0$, de exemplu), odată cu creșterea factorului de scală L soluția (sistemului) se depărtează de soluția (starea) critică iar dacă $\mathcal{J}_{L=1} = \mathcal{J} = \mathcal{J}_c$ și $h = 0$ soluția și sistemul rămîn critice oricare ar fi factorul de scală L.

Două soluții $\mathcal{J}^{(1)}$, $\mathcal{J}^{(2)}$ apropiate și amîndouă mai mari sau mai mici decît $\mathcal{J}_c (h = 0)$ rămîn apropiate odată cu creșterea lui L iar două soluții apropiate, din care una este mai mare iar alta mai mică decît $\mathcal{J}_c$ se depărtează oricît de mult odată cu creșterea lui L. Punctul ($\mathcal{J}_L = \mathcal{J}_c\,;\; h = 0$) este un punct de instabilitate pentru ecuațiile cu coeficienți analitici ale grupului de renormare. Pentru a obține alte consecințe directe ale ecuațiilor grupului de renormare, vom trece la o rezolvare aproximativă a acestora după liniarizarea lor în vecinătatea punctului critic ($\mathcal{J}_L = \mathcal{J}_c\,;\; h_L = 0$). Introducînd notațiile

$$x \equiv v(\mathcal{J}_c,\, 0)\,;\quad y \equiv \frac{\partial u(\mathcal{J}_c,\, 0)}{\partial \mathcal{J}_L} \tag{C.12}$$

rescriem (C.7), aproximativ, astfel

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{J}_L}{\mathrm{d}L} \simeq L^{-1}\,\frac{\partial u}{\partial \mathcal{J}_L}\bigg|_{(J_c;\,0)} \cdot\, \delta\mathcal{J} = L^{-1}\cdot(\mathcal{J}_L - \mathcal{J}_c)\cdot y\,;\; \frac{dh_L}{\mathrm{d}L} = L^{-1}\, h_L\, x. \tag{C.7'}$$

Deoarece am presupus u și v funcții analitice în punctul critic, mărimile (12) sînt finite și ecuațiile (7') au soluțiile simple

$$\theta_L = \theta L^y\,;\; h_L = hL^x \tag{C.13}$$

cu condițiile limită

$$\mathcal{J}_{L=1} = \mathcal{J}\,;\; h_{L=1} = h \tag{C.14}$$

și definițiile

$$\theta_L \equiv \mathcal{J}_c = \mathcal{J}_L\,;\quad \theta \equiv \mathcal{J}_c - \mathcal{J} \tag{C.15}$$

Pentru $T \simeq T_c$, θ este proporțional cu $\varepsilon = \dfrac{T - T_c}{T_c}$; într-adevăr

$$\theta = \mathcal{J}_c - \mathcal{J} = J/kT_c - J/kT = J/kT\cdot\frac{T - T_c}{T_c} \simeq \mathcal{J}_c\,\varepsilon \tag{C.16}$$

Recunoaștem acum în (13) soluțiile propuse de Kadanoff.

O altă consecință remarcabilă a ecuațiilor grupului de renormare este proprietatea de universalitate — al cărei conținut se exprimă acum prin păstrarea indicilor critici și a relațiilor dintre ei în urma unei transformări definite cu ajutorul unui parametru q „irelevant" pentru hamiltonian (v. și (C.5)). O discuție detaliată a ecuațiilor grupului de renormare din acest caz poate fi găsită în lucrările lui K. Wilson citate la p. 335 și în ref. [9].

Nu discutăm aici aceste ecuații deoarece în continuare ne ocupăm de o realizare mai generală a ideilor lui Wilson [1].

---

[1] Expunerea care urmează urmărește lucrările: K. Wilson, J. Kogut, Physics Report, **12 C**, 75 (1974) și mai ales culegerea de lecții: K. Wilson, *The Renormalization Group: Critical Phenomena and the Kondo Problem*, Preprint CLNS, 296, Cornell University, N.Y., 1974, cu deosebirea că tehnica diagramatică este substituită cu un calcul explicit.

Indiscutabil, construcția lui Kadanoff, are un deosebit rol euristic în întreaga teorie dezvoltată de Wilson. Wilson tinde însă mereu în lucrările sale să atingă un nivel cît mai fundamental de plecare și să obțină nu numai proprietățile de omogenitate, etc. ci și valorile indicilor critici. El abordează astfel următoarele probleme:

a) Introducerea parametrului de scală pe baza structurii sumei de stare

b) Existența clasei de hamiltonini—invariantă în raport cu transformările de scală implicate de trecerea de la o valoare a parametrului de scală la alta

c) Deducerea (nu postularea) ecuațiilor grupului de renormare ca ecuații care descriu relațiile dintre membrii clasei

d) Determinarea proprietăților de omogenitate și, cu o bună aproximație, a valorilor indicilor critici plecînd de la interpretarea punctului critic ca punct fix al ecuațiilor grupului de renormare. (Amintim că proprietățile de omogenitate permiteau numai exprimarea indicilor critici în funcție de doi indici necunoscuți).

Metoda lui Wilson constă în esență în divizarea întregului spectru de valori ale dimensiunilor liniare ale domeniilor spațiale relevante din punct de vedere al fluctuațiilor în intervale cu lărgimile aflate în raporturi date, convenabil alese, și în dezvoltarea unei tehnici de a considera întîi separat aceste intervale în cadrul mediilor statistice și de a corela apoi iterativ aceste medieri.

De exemplu o împărțire posibilă a spectrului lungimilor de undă relevante (lungimi de undă introduse în mod obișnuit, prin analiza Fourier a mărimilor dependente de coordonatele spațiale) ar fi împărțirea în următoarele domenii: 1—2Å, 2—4 Å, 4—8 Å, etc.

Pentru a ilustra metoda ecuațiilor grupului de renormare, vom considera un caz particular frecvent prezentat de Wilson și Kadanoff, din cauza sugestivității și simplității lui. Este vorba de metoda numită sugestiv de autori, a „decimării" rețelei bidimensionale Ising.

Un avantaj al acestui model constă în posibilitatea comparării rezultatelor aproximative găsite cu soluția exactă, dată de Onsager. Hamiltonianul va fi scris sub forma

$$H = -J \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{i}} s_{\vec{n}} s_{\vec{n}+\vec{i}} \qquad (C,17))$$

unde $\vec{i} = \vec{1}, \vec{2}$ sînt vectori unitate (egali cu constanta rețelei și orientați de-a lungul muchiilor) care formează o bază în planul rețelei iar vectorii $\vec{n}$ sînt vectorii de poziție ai nodurilor rețelei. Variabila de spin $s_{\vec{n}}$ este o variabilă clasică cu valorile posibile ± 1. Funcția de partiție este

$$Z = \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} \exp\left(\mathcal{J} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{i}} s_{\vec{n}} s_{\vec{n}+\vec{i}}\right) \qquad (C.18)$$

unde prima sumă se extinde la toate configurațiile posibile $\{s_{\vec{n}}\}$ ale spinilor iar $\mathcal{J} = \beta J$.

Să presupunem că temperatura este în vecinătatea temperaturii critice și că lungimea de corelație ξ este de ordinul a 10^3 (în unități egale cu constanta rețelei). Pe baza precizărilor anterioare putem considera că $\mathcal{J}$ este în vecinătatea valorii critice $\mathcal{J}_c$. Pentru a calcula Z cu precizia necesară stabilirii unor proprietăți termodinamice cum ar fi comportarea căldurii specifice sau a susceptibilității, este necesar să considerăm configurațiile din rețeaua de dimensiuni cel puțin egale cu ξ, o rețea mai mică implicînd automat omiterea unor efecte de corelație. Rețeaua minimă care trebuie luată în considerație conține însă $\xi^2 \sim 10^6$ noduri și în suma de stare apare astfel un număr de configurații de ordinul lui 2^{10^6}.

Conform metodei grupului de renormare, această sumare pe cele 2^{10^6} configurații este exprimată printr-o succesiune de sumări, fiecare fiind o sumare parțială. Metoda nu se reduce însă la înlocuirea unei sumări cu alta echivalentă, la fel de greu de efectuat; rezultatul fiecărei sumări parțiale se exprimă cu ajutorul unor hamiltonieni efectivi cu aceeași structură. (În funcție de aproximația considerată este posibil ca forma hamiltonienilor efectivi obținuți în prima etapă să difere de cea inițială, sumarea parțială conducînd la noi cuplaje între spinii fixați în această etapă.) Formal, hamiltonienii efectivi descriu interacția dintre spinii menținuți fixați în etapa considerată și suma de stare se exprimă cu ajutorul lor în mod obișnuit, sumările vizînd acum configurațiile spinilor care au fost anterior fixați.

Fiind definită relația dintre hamiltonienii efectivi — relație numită transformare a grupului de renormare — se pot deduce relațiile dintre parametrii sau funcțiile care apar în primii. Aceste relații se numesc de obicei ecuații ale grupului de renormare. Punctele fixe ale acestor ecuații, pentru care lungimile de corelație devin infinite, vor defini punctele critice ale interacției considerate.

În metoda „decimării" rețelei, sumarea parțială se definește prin fixarea spinilor pe diagonalele paralele alternative. În figură am notat spinii fixați cu t iar cei variabili cu s. Pentru spinul s dintr-un nod (de exemplu din nodul (0,1)) contribuția la suma de stare parțială a cuplajului s cu vecinătățile sale cele mai apropiate, în care se află numai spini fixați t, este

$$\sum_{s=\pm 1} \exp \mathcal{J}s(t_{00} + t_{01} + t_{10} + t_{11}) = 2 \cosh \mathcal{J}(t_{00} + t_{01} + t_{10} + t_{11}) \tag{C.19}$$

astfel că prima sumă parțială pe rețea va fi un produs de funcții de tipul (19), cîte una pentru fiecare spin nefixat. Prima sumă este funcție de spinii fixați, aceștia formînd la rîndul lor o rețea pătratică. Ținînd cont de noile axe, de noii vectori unitate $\vec{1}'$, $\vec{2}'$ și de noua constantă (aleasă unitate) a rețelei, coordonatele vectorilor de poziție $\vec{m}$ ai nodurilor ei, diferă de coordonatele vectorilor $\vec{n}$, definiți în rețeaua originală. (De exemplu în locul lui $\vec{n} = (1,1)$ apare $\vec{m} = (0,1)$). Prima sumă parțială fiind pozitivă, o exprimăm sub forma

$$\exp H_1(\{t_{\vec{m}}\}) \tag{C.20}$$

suma totală fiind acum o sumă după configurațiile $\{t_{\vec{m}}\}$.

Pentru a exprima H_1 ca un polinom în $t_{\vec{m}}$ folosim identitatea

$$2 \cosh \mathcal{J}(t_{00} + t_{01} + t_{10} + t_{11}) = \exp\{A(\mathcal{J}) + B(\mathcal{J})(t_{00}t_{01} + t_{00}t_{10} + t_{00}t_{11} + t_{01}t_{10} + t_{01}t_{11} + t_{10}t_{11}) + C(\mathcal{J})t_{00}t_{01}t_{10}t_{11}\} \tag{C.21}$$

Identitatea poate fi verificată, verificînd egalitățile pentru fiecare configurație de spini $\{t_{00}, t_{01}, t_{10}, t_{11}\}$. Numărul configurațiilor necesare verificării poate fi redus, ținînd cont că ambii membri ai identității sînt simetrici față de permutarea spinilor și față de schimbarea semnului tuturor spinilor care apar. Rămîn atunci numai trei configurații care să fie considerate și acestea vor fi alese astfel:

a) toți cei patru spini sînt egali cu $+1$;
b) unul din spini este -1, ceilalți trei sînt $+1$;
c) doi din spini sînt -1, ceilalți doi sînt $+1$.

Se obțin egalitățile

$$2 \cosh 4\mathcal{J} = \exp(A + 6B + C);\ 2 \cosh 2\mathcal{J} = \exp(A - C);\ 2 \cosh 0 = \exp(A - 2B + C); \tag{C.22}$$

din care se deduc, simplu, după logaritmare, A, B și C:

$$A(\mathcal{J}) = \ln 2 + 1/8 (\ln \cosh 4\mathcal{J} + 4 \ln \cosh 2\mathcal{J});\ B(\mathcal{J}) = 1/8 \ln \cosh 4\mathcal{J};$$
$$C(\mathcal{J}) = 1/8 (\ln \cos h\, 4\mathcal{J} - 4 \ln \cos h\, 2\mathcal{J}). \tag{C.23}$$

Notînd cu N^2 numărul de noduri și ținînd cont că în prima sumare parțială $N^2/2$ spini au valori fixate, este ușor de văzut că hamiltonianul efectiv H_1 are forma [1]

$$H_1 = (N^2/2)\, A(\mathcal{J}) + \sum_{\vec{m}} \sum_{\vec{i}} 2B(\mathcal{J}) t_{\vec{m}} t_{\vec{m}+\vec{i}'} + \sum_{\vec{m}} \sum_{\pm} B(\mathcal{J}) t_{\vec{m}} t_{\vec{m}+\vec{1}' \pm \vec{2}'} + \sum_{\vec{m}} C(\mathcal{J}) t_{\vec{m}} t_{\vec{m}+\vec{1}'} t_{\vec{m}+\vec{2}'} t_{\vec{m}+\vec{1}' \pm \vec{2}'} \tag{C.24}$$

[1] A doua sumă din termenul al treilea se extinde numai la doi termeni, pentru a evita contribuțiile duble.

astfel că interacţia vecinătăţilor celor mai apropiate se face cu constanta de cuplaj $2\mathcal{B}(\mathcal{J})$, interacţia vecinătăţilor diagonale — cu constanta $\mathcal{B}(\mathcal{J})$; apare şi un termen de cuplaj cvadrispin, cu constanta $C(\mathcal{J})$.

Folosind valoarea $J_c = 0{,}440687$ (vezi IX.131)) dată de soluţia lui Onsager, din (23) se obţin valorile

$$A(\mathcal{J}_c) = 1{,}00376\,;\quad B(\mathcal{J}_c) = 0{,}137327\,;\quad C(\mathcal{J}_c) = -\,0{,}035990. \tag{C.25}$$

Aceste valori justifică neglijarea ultimului termen din H_1 şi dezvoltînd în serie funcţiile (23) vom rămîne la primele ordine în $\mathcal{J}$, astfel că

$$H_1 \approx \mathcal{J}_1 \sum_{\vec{m}} \sum_{\vec{i}} t_{\vec{m}}\, t_{\vec{m}+\vec{i}'} + \varkappa_1 \sum_{\vec{m}} \sum_{\pm} t_{\vec{m}}\, t_{\vec{m}+\vec{1}'\pm\vec{2}'} \tag{C.26}$$

unde

$$\mathcal{J}_1 = 2\mathcal{J}^2\,;\quad \varkappa_1 = \mathcal{J}^2. \tag{C.27}$$

Continuînd „distrugerea", după l sumări parţiale se obţine hamiltonianul efectiv H_l ($\{t\}$) definit prin

$$\exp H_l(\{t\}) \approx \sum_{\{s\}} \left\{ \prod_{\vec{m}} \delta_{t_{\vec{m}}\, s_{\vec{n}[\vec{m}]}} \right\} \exp H_{l-1}(\{s\}) \tag{C.28}$$

unde simbolurile δ asigură fixarea spinilor pe diagonalele alternative, s notînd spinii fixaţi în etapa a $(l-1)$ — a, iar t — în etapa a l— a; $\vec{n}[\vec{m}]$ reprezintă vectorul de poziţie $\vec{n}$ în vechea reţea, corespunzător vectorului $\vec{m}$ din noua reţea. Între constantele de cuplaj există relaţiile de recurenţă:

$$\mathcal{J}_l = 2\,\mathcal{J}_{l-1}^2 + \varkappa_{l-1}\,;\quad \varkappa_l = \mathcal{J}_{l-1}^2. \tag{C.29}$$

Aceste relaţii pot fi deduse calculînd $\exp H_l(\{t\})$ ca o serie perturbativă după $\mathcal{J}_{l-1}$ şi $\varkappa_{l-1}$ şi oprindu-ne la ordinele al doilea în $\mathcal{B}_{l-1}$ şi întîi în $\varkappa_{l-1}$. Nu luăm în consideraţie termenii constanţi care apar în acest fel în H_l. Termenul $\varkappa_{l-1}$ din prima relaţie (29), diferită de prima relaţie (31), apare din cuplajul spinilor diagonali s — s care conţine şi cuplajul spinilor t — t cei mai apropiaţi (nediagonali) în etapa a l—a. De exemplu termenul $s_{00}\, s_{11}$ din H_{l-1} devine termenul $t_{00}\, t_{10}$ din H_l. (v. fig. C.1).

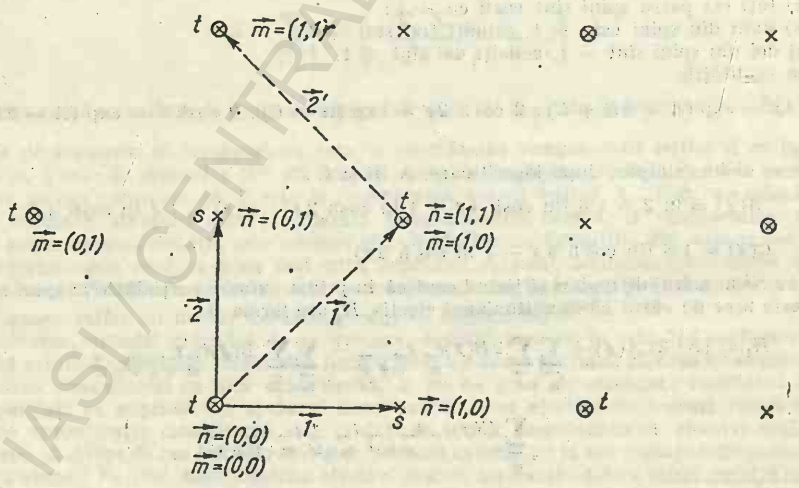


Fig. C.1

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punctul fix ($\mathcal{J}^*$, $\mathcal{K}^*$), nenul și finit, care se reproduce în urma decimării rețelei, adică statisface ecuațiile

$$\mathcal{J}^* = 2\mathcal{J}^{*2} + \mathcal{K}^*; \quad \mathcal{K}^* = \mathcal{J}^{*2} \tag{C.30}$$

este punctul

$$\mathcal{J}^* = 1/3; \quad \mathcal{K}^* = 1/9 \tag{C.31}$$

Diferența dintre soluția $\mathcal{J}^* \approx 0{,}333$ și soluția lui Onsager $\mathcal{J}_c \approx 0{,}441$ este explicabilă prin aproximațiile grosolane făcute la deducerea relațiilor (29).

Considerăm acum o realizare mai generală, aparținînd lui Wilson, a ideii ecuațiilor grupului de renormare, în care sînt urmărite cele patru puncte ale programului său. Notăm cu d dimensiunea spațială a rețelei de spini. Fie

$$\widetilde{M}(\vec{k}) = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{n}} s_{\vec{n}} \tag{C.32}$$

transformanta Fourier a densității de spini

$$\mathcal{M}(\vec{x}) = \sum_{\vec{n}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}) s_{\vec{n}} \left(= (2\pi)^{-d} \int e^{-i\vec{k}\vec{x}} \widetilde{M}(\vec{k}) \cdot d\vec{k} \right) \tag{C.33}$$

și fie

$$Z = \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} \exp(-\beta H_0) \tag{C.34}$$

funcția de partiție totală.

În cazul unei distribuții continue de spini cu densitatea $\mathcal{M}(\vec{x})$, $\widetilde{M}(\vec{k})$ rămîne exprimată prin integrala Fourier. În cazul unei rețele periodice finite, mulțimile valorilor permise pentru componentele lui $\vec{k}$ sînt discrete. Rezultă de aici o celulare a spațiului $\vec{k}$, cu atît mai fină cu cît perioada spațială a rețelei de spini e mai mare. (Evident, ne referim la periodicitatea valorilor spinilor $s_{\vec{n}}$ și nu la periodicitatea structurii geometrice, cristaline a rețelei.) Introducem mărimile

$$M(\vec{x}; \Lambda) = \mathbf{S}_{|\vec{k}| < \Lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \widetilde{M}(\vec{k}) \tag{C.35}$$

unde simbolul $\mathbf{S}$ descrie sumarea pe nodurile rețelei reciproce (din spațiul $\vec{k}$) atunci cînd $\vec{k}$ este discret sau integrala $(2\pi)^{-d} \int d\vec{k} \ldots$ cînd $\vec{k}$ este continuu.

Restringînd sumarea sau integrarea pe spațiul $\vec{k}$ la sfera $|\vec{k}| < \Lambda$ obținem funcții densitate de magnetizare medie $M(\vec{x}; \Lambda)$ netezite, a căror variație pe domenii spațiale de dimensiuni liniare mai mici decît $2\pi\Lambda^{-1}$ este relativ mică. Intenționăm acum să construim teoria statistică a rețelei de spini (a cristalului magnetic) operînd cu acele stări microscopice care conduc la aceeași magnetizare medie pe domeniile de dimensiune Λ^{-1}, mai exact la aceeași funcție $M(\vec{x}; \Lambda)$, fixată. E ca și cum am împărți întregul cristal în subdomenii de dimensiuni Λ^{-1} și extindem mediile statistice numai la acele fluctuații care lasă neschimbată magnetizarea medie fixată a subdo-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

meniilor.[1]) Reproducerea funcției fixate $M(\vec{x};\Lambda)$ prin operația (C.35) se poate face fixînd funcția $\widetilde{M}(\vec{k})$ ($|\vec{k}|<\Lambda$) și în acest fel devine clar scopul construcției de pînă acum.

Efectul limitării sumărilor în (C.34), care definește funcția de partiție, la acele configurații $\{s_{\vec{n}}\}$ pentru care membrul drept din (C.32) reproduce funcția $\widetilde{M}(\vec{k})$ fixată va fi descris cu ajutorul unui hamiltonian efectiv $H_\Lambda[\widetilde{M}(\vec{k})] = H_\Lambda[\widetilde{M}]$ definit prin

$$\exp H_\Lambda[\widetilde{M}] \equiv \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} \left\{ \prod_{|\vec{k}|<\Lambda} \delta\left[\widetilde{M}(\vec{k}) - \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{n}} s_{\vec{n}} \right] \right\} \exp\left(-H_0/kT\right) \tag{C.36}$$

unde δ notează în cazul $\vec{k}$ — discret simbolul lui Kronecker. Cînd $\vec{k}$ este continuu vom păstra forma (C.35), dar deoarece $\sum e^{i\vec{k}\vec{n}}$ este complex, simbolul δ va fi definit prin convenția

$$\delta[\widetilde{M}(\vec{k}) - \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{n}} s_{\vec{n}}].\ \delta\ [\widetilde{M}(-\vec{k}) - \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{k}\vec{n}} s_{\vec{n}}] \equiv \delta[\mathrm{Re}\,\widetilde{M} - \sum_{\vec{n}} \cos \ldots].\ \delta[\mathrm{Im}\,\widetilde{M} - \sum_{\vec{n}} \sin \ldots] \tag{C.37}$$

În ultimul caz nu are sens simbolul produs continuu $\prod_{|\vec{k}|<\Lambda}$ astfel că de fapt cazul $\vec{k}$-continuu va fi substituit cu cazul limită $\vec{k}$-discret al unei rețele, foarte extinse în spațiu, dar finită, cînd constanta rețelei reciproce din spațiul $\{\vec{k}\}$ este extrem de mică. Următoare exprimare a funcției de partiție

$$Z = \prod_{|\vec{k}|<\Lambda} \mathbf{S}_{\widetilde{M}(\vec{k})} \exp H_\Lambda[\widetilde{M}] \tag{C.38}$$

este o consecință directă a definițiilor (34) și (36); în etapa definită de (C.38) am considerat toate valorile posibile ale funcțiilor $\widetilde{M}(\vec{k})$ pentru toate punctele $\vec{k}$. E ca și cum H_Λ ar descrie interacția dintre celulele de dimensiuni Λ^{-1}, cu magnetizările medii date. (C.39), scrisă pentru cazul $\vec{k}$-continuu, implică o integrală funcțională și se subînțelege atunci că

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\widetilde{M}(\vec{k}) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\widetilde{M}(-\vec{k}) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}[\mathrm{Re}\,\widetilde{M}(\vec{k})] \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}[\mathrm{Im}\,\widetilde{M}(\vec{k})]. \tag{C.39}$$

Tot o consecință directă a definiției (36) este relația

$$\exp H_{\Lambda/2}[\widetilde{M}(\vec{k})]_{|\vec{k}|<\Lambda/2} = \prod_{\Lambda/2\leqslant|\vec{k}|<\Lambda} \mathbf{S}_{[\widetilde{M}(\vec{k})]} \exp H_\Lambda[\widetilde{M}] \tag{C.40}$$

---

[1] Fixînd magnetizările medii pe subdomenii eliminăm automat corelațiile pe distanțe mai mari decît Λ^{-1}. Se mai spune că sînt implicate fluctuațiile cu lungimi de undă mici (mai mici decît $2\pi\Lambda^{-1}$) și deci tehnica dezvoltată pînă acum (sumele sau integralele parțiale (35)). vizează neglijarea, în această etapă, a fluctuațiilor cu lungimi de undă mai mari decît $2\pi\Lambda^{-1}$. Medierile pe fluctuații cu lungimi de undă mai mari se efectuează lăsînd $\widetilde{M}(\vec{k})$ se ia diferite valori posibile, cu ajutorul unui hamiltonian efectiv care va fi definit în continuare.

care după omogenizarea variabilelor va descrie așa-zisa transformare a grupului de renormare. Factorul 1/2 este, evident, convențional. Pentru un Λ ales, se definesc variabilele adimensionale $\vec{q}$ și $\tilde{\sigma}(\vec{q})$ — corespunzătoare variabilelor $\vec{k}$ respectiv $\widetilde{M}(\vec{k})$ — prin relațiile

$$\vec{q} = \Lambda^{-1}\vec{k};$$

$$\widetilde{M}(\vec{k}) = z_{\Lambda}\,\tilde{\sigma}(\vec{q}) \tag{C.41}$$

unde z_{Λ} este un factor de scală.

Procedeul de omogenizare depinde de Λ astfel că variabilele $\tilde{\sigma}(\vec{q})$ și $\tilde{\sigma}'(\vec{q})$, care apar, de exemplu, în H_{Λ} respectiv $H_{\Lambda/2}$, sînt diferite. Relația dintre ele

$$\tilde{\sigma}(\vec{q}) = \xi\,\tilde{\sigma}'(2\vec{q}), \tag{C.42}$$

cu $\xi = z_{\Lambda/2}/z_{\Lambda}$, se deduce simplu din relația evidentă

$$\widetilde{M}(\vec{k}) = z_{\Lambda}\sigma(\vec{q}) = z_{\Lambda/2}\sigma'(\vec{q}') = z_{\Lambda/2}\sigma'(2\vec{q}). \tag{C.43}$$

Transformările grupului de renormare vor fi definite acum prin relația obținută din rescrierea lui (40) în funcție de noile variabile

$$\exp\, H_{\Lambda/2}[\sigma'(\vec{q})]_{q<1/2} = \prod_{1/2\leqslant|\vec{q}|<1} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma(\vec{q}).\ \exp\, H_{\Lambda}[\sigma(\vec{q})] \tag{C.44}$$

unde constanta ξ generată de schimbarea variabilelor de integrare de la $\widetilde{M}(\vec{k})$ la $\sigma(\vec{q})$, poate fi ignorată, simplificîndu-se în calcularea funcțiilor de corelație, dar trebuie considerată la calcularea energiei libere.

Tehnica dezvoltată mai înainte poate fi aplicată și la calcularea funcțiilor de corelație bispin

$$\Gamma(\vec{m}, \vec{t}) \equiv \langle s_{\vec{m}}\, s_{\vec{t}} \rangle = Z^{-1} \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} s_{\vec{m}}\, s_{\vec{t}}\ \exp\,(H_0/kT). \tag{C.45}$$

În cazul în care H_0 este invariant în raport cu translațiile spațiale (model Ising izotrop), Γ depinde de $\vec{m} - \vec{t}$ și de aceea vom considera numai corelațiile

$$\Gamma(\vec{m}) \equiv Z^{-1} \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} s_{\vec{m}}\, s_0\ \exp\,(-H_0/kT). \tag{C.46}$$

Transformata Fourier $\widetilde{\Gamma}(\vec{k})$ a acestor funcții

$$\widetilde{\Gamma}(\vec{k}) = \sum_{\vec{m}} \Gamma(\vec{m})\ e^{i\vec{k}\vec{m}} \tag{C.47}$$

satisface relația

$$\overline{\delta}(\vec{k} + \vec{k}_1)\,\widetilde{\Gamma}(\vec{k}) = Z^{-1} \sum_{\{s_{\vec{n}}\}} M(\vec{k})\, M(\vec{k}_1)\ \exp\,(-H_0/kT) \tag{C.48}$$

cu $\overline{\delta}(\vec{k} + \vec{k}_1)$ simbolul Kronecker $\delta_{\vec{k}+\vec{k}_1,\,0}$. Într-adevăr, membrul drept se poate scrie succe-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

siv ca

$$Z^{-1}\sum_{\{s_{\vec{n}}\}}\sum_{\vec{m},\vec{t}} e^{i\vec{k}\vec{m}}\, e^{i\vec{k}_1\vec{t}}\, s_{\vec{m}}\, s_{\vec{t}}\, \exp\,(-H_0/kT) = \sum_{\vec{m},\vec{t}} e^{i(\vec{k}\vec{m}+\vec{k}_1\vec{t})}\,\Gamma(\vec{m},\vec{t}) =$$

$$= \sum_{\vec{m},\vec{t}} e^{i(\vec{k}\vec{m}+\vec{k}_1\vec{t})}\,\Gamma(\vec{m}-\vec{t}) = \sum_{\vec{u},\vec{t}} e^{i\vec{t}(\vec{k}+\vec{k}_1)}\, e^{i\vec{u}\vec{k}}\;\Gamma(\vec{u}) = \bar{\delta}(\vec{k}+\vec{k}_1)\,\tilde{\Gamma}(\vec{k}) \tag{C.49}$$

unde am folosit notația $\vec{u} = \vec{m} - \vec{t}$.
În cazul $\vec{k}$ — continuu se obține relația (C.48) cu

$$\bar{\delta}(\vec{k}+\vec{k}_1) = (2\pi)^d\,\delta(\vec{k}+\vec{k}_1). \tag{C.50}$$

În definiția lui $H_\Lambda[\tilde{M}]$, mărimile $\tilde{M}(\vec{k})$ și $\tilde{M}(\vec{k}_1)$ (cu $\vec{k}_1 = -\vec{k}$) sînt fixate, astfel că se poate exprima valoarea medie a produsului $\tilde{M}(\vec{k})\,\tilde{M}(\vec{k}_1)$ cu ajutorul lui H_Λ. În locul relației (48) introducem atunci relația:

$$\bar{\delta}(\vec{k}+\vec{k}_1)\,\tilde{\Gamma}(\vec{k}) = Z^{-1}\prod_{|\vec{k}|<\Lambda} \mathbf{S}_{\tilde{M}(\vec{k})}\,\{\tilde{M}(\vec{k})\,\tilde{M}(\vec{k}_1)\,\exp\,H_\Lambda[\tilde{M}]\} \tag{C.51}$$

cu interpretarea obișnuită cînd $\vec{k}$ este continuu.
Trecînd la variabilele adimensionale $\vec{q}$ și $\sigma(\vec{q})$, vom defini corelațiile netezite $\tilde{\Gamma}(\vec{q}\,;\Lambda)$ astfel

$$\delta(\vec{k}+\vec{k}_1)\,\tilde{\Gamma}(\vec{q}\,;\Lambda) = Z_\Lambda^{-1}\prod_{|\vec{q}|<1}\mathbf{S}_{\tilde{\sigma}}\,\{\tilde{\sigma}(\vec{q})\,\tilde{\sigma}(\vec{q}_1)\,\exp\,H_\Lambda[\tilde{\sigma}] \tag{C.52}$$

unde

$$Z_\Lambda \equiv \prod_{|\vec{q}|<1}\mathbf{S}\,\exp\,H_\Lambda[\tilde{\sigma}]. \tag{C.53}$$

Ținînd cont de proprietatea

$$\delta(\vec{k}+\vec{k}_1) = \delta(\Lambda\vec{q}+\Lambda\vec{q}_1) = \Lambda^{-d}\,\delta(\vec{q}+\vec{q}_1) \tag{C.54}$$

și de relațiile (46—48) deducem

$$\tilde{\Gamma}(\vec{k}) = z^2\,\Lambda^d\,\tilde{\Gamma}(\vec{q}\,;\Lambda) \tag{C.55}$$

$$\tilde{\Gamma}(\vec{q}\,;\Lambda) = 2^{-d}\zeta^2\,\tilde{\Gamma}(2\vec{q}\,;\Lambda/2). \tag{C.56}$$

Definind lungimea de corelație ξ prin comportarea lui $\Gamma(\vec{m})$ la distanțe $|\vec{m}|$ mari (v. §X.2. relațiile (107—111)):

$$\Gamma(\vec{m}) \sim \exp\,(-|\vec{m}|/\xi) \tag{C.57}$$

și corelînd această comportare cu singularitățile transformatei Fourier $\tilde{\Gamma}(\vec{k})$, deducem că ultima are o singularitate în $k = i\xi^{-1}$. Corespunzător, $\tilde{\Gamma}(\vec{q}\,;\Lambda)$ are o singularitate în $|\vec{q}\,| = i\xi_\Lambda^{-}$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(unde ξ_Λ este lungimea de corelație pentru H_Λ) și cum pe baza relației (55) este evident că dacă $\widetilde{\Gamma}(\vec{k})$ are o singularitate în punctul $\vec{k}_0$, atunci $\widetilde{\Gamma}(\vec{q};\Lambda)$ are o singularitate în punctul $\vec{q}_0 = \Lambda^{-1}\vec{k}_0$ deducem

$$\xi_\Lambda = \Lambda\,\xi\,;\quad \left(\xi_{\Lambda/2} = \frac{1}{2}\,\xi_\Lambda,\ \text{etc}\right) \tag{C.58}$$

ceea ce înseamnă că lungimea de corelație ξ_Λ scade odată cu Λ. ξ_Λ este de fapt lungimea de corelație pentru H_Λ calculată în unități egale cu lungimea de undă minimă Λ^{-1} permisă în statistica construită cu hamiltonianul efectiv H_Λ.

Se remarcă analogia relațiilor obținute aici cu relațiile introduse pe o cale mai elementară în prima parte a acestui paragraf. Vor rescrie acum (44) sub forma

$$H'[\sigma'] = T\,[H[\sigma],\ \zeta] \tag{C.44'}$$

unde T este transformarea grupului de renormare definită prin (44) și (42). Urmărim punctele fixe ale transformării (C.44') pentru care $\xi_\Lambda = \infty$).[1] Un punct fix al transformărilor grupului de renormare este o funcțională H^*[2] cu proprietatea

$$\exp H^*\,[\tilde{\sigma}'] = \prod_{1/2\leqslant|\vec{q}|<1} \mathbf{S} \exp H^*\,[\tilde{\sigma}] \quad \text{sau} \quad H^*\,[\tilde{\sigma}'] = T\,[H^*[\tilde{\sigma}]\,,\ \zeta]. \tag{C.59}$$

Este clar că această definiție a punctului fix include toate celelalte noțiuni de punct fix cu care am operat anterior (punct fix pentru ecuațiile care descriu relațiile dintre parametrii din hamiltonienii efectivi).

Pentru a face metoda grupului de renormare operativă, vom presupune că $H_\Lambda\,[\tilde{\sigma}(\vec{q})]$ are o serie de proprietăți analitice. Astfel se consideră că H_Λ depinde analitic de spinii $\tilde{\sigma}$, temperatura T și parametrii microscopici care intervin în H_0. Analiticitatea dependenței de T și parametrii microscopici se menține și în punctul critic $T = T_c$ (la Λ fixat) unde știm că mărimile termodinamice devin neanalitice. Aceste presupuneri implică posibilitatea exprimării lui $H_\Lambda\,[\tilde{\sigma}]$ ca o serie de puteri întregi (și pare, dacă H este simetric la transformarea $\tilde{\sigma} \to -\tilde{\sigma}$) în $\tilde{\sigma}$, coeficienții dezvoltării după σ fiind funcții analitice de T și parametrii microscopici. De asemenea, se presupune că acești coeficienți sînt analitici în variabilele impuls $\vec{q}$ și în punctul $\vec{q} = 0$.

Subînțelegînd mereu aceste presupuneri și introducînd simbolul $\mathbf{S}$ pentru a descrie suma sau integrala pe spațiul impulsului etalonat $\vec{q}$, vom efectua mai tîrziu un calcul al indicilor critici, plecînd de la următoarea dezvoltare (pentru σ mici)[3] a hamiltonianului efectiv $H_\Lambda\,[\sigma]$

$$H_\Lambda\,[\sigma] = \sum_{n=2,4,6,\ldots} c\ \mathbf{S}\, u_n(\vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_n) \prod_{i=1}^{n} \sigma(\vec{q}_i)\,\delta\left(\sum_{i=1}^{n} \vec{q}_i\right) \tag{C.60}$$

cu convențiile

$$c_2 = -1/2\,;\ c_{4,6,\ldots} = -1. \tag{C.61}$$

---

[1] Dacă ξ devine infinită evident și ξ_Λ devine infinită, pentru orice Λ^{-1} finit.

[2] Transformările de scală (41 și 42) permit realizarea aceluiași domeniu (al variabilelor $\vec{q}, \vec{q}'$) pentru funcțiile $\tilde{\sigma}(\vec{q})$ și $\sigma(\vec{q}')$ și a acelorași valori medii ale lor pentru valori identice ale lui $\vec{q}$ și $\vec{q}'$. Aceste lucruri sînt necesare dacă în membrii drept și sting ai relației (65) figurează aceeași funcțională H^*.

[3] Pentru simplificarea scrierii, renunțăm din acest punct la simbolul $\tilde{\sigma}$ substituindu-l cu σ.

Simbolurile δ descriu conservarea impulsului consecință a invarianței față de translațiile spațiale iar coeficienții u_n se consideră simetrici în raport cu permutarea variabilelor $\vec{q}_i$.

Pentru $u_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$, ținînd cont de acțiunea simbolului δ după operația $\mathbf{S}$ pe una din variabilele $\vec{q}_{1,2}$ și introducînd notația $u_2(\vec{q}, -\vec{q}) \equiv u_2(\vec{q})$ deducem proprietatea:

$$u_2(\vec{q}) = u_2(-\vec{q}). \tag{C.62}$$

În general, vom presupune că $u_n (n > 2)$ — coeficienții cuplajelor cuadrispin, etc. — sînt mici în comparație cu u_2 — coeficientul cuplajului bispin.

Pentru a discuta comportarea soluțiilor H_Λ ale transformărilor de renormare în vecinătatea punctului fix H^*, vom folosi o tehnică perturbativă. Mai exact, ne vom ocupa de soluția ecuațiilor grupului de renormare, liniarizate în vecinătatea punctului critic, și vom deduce relația dintre indicele critic microscopic ν[1] și valorile proprii ale transformărilor liniarizate.

Presupunem că H^* este punctul fix al transformărilor (44'), adică soluție a ecuațiilor (59) și notăm cu H_l hamiltonianul efectiv în etapa a l — a ($k < 2^{-l}\Lambda$) (adică după aplicarea de l ori a transformării grupului de renormare T, lui $l = 0$ corespunzîndu-i H_Λ) prin procedeul descris mai înainte, astfel că

$$H_{l+1} = T[H_l]. \tag{C.63}$$

Alegem l astfel încît H_l și H_{l+1} să fie în vecinătatea punctului fix H^*. Notînd

$$\delta H_{l+1} = H_l - H^*, \tag{C.64}$$

prin dezvoltare în serie de puteri ale lui δH_l, obținem

$$\delta H_{l+1} \equiv H_{l+1} - H^* = T[H^* + \delta H_l] - H^* = T[H^*] + L[H^*] \cdot \delta H_l + O[\delta H_l^2] -$$

$$- H^* = L[H^*] \cdot \delta H_l + O[\delta H_l^2] \tag{C.65}$$

unde $L[H^*]$ este o transformare liniară, acționînd pe același spațiu ca și T.

Ecuația liniară care ne interesează este ecuația obținută pentru δH_l cînd termenii de ordinul doi și superiori în δH pot fi neglijați: în acest fel se obține o relație de recurență liniară în δH

$$\delta H_{l+1} = L[H^*] \cdot \delta H_l \tag{C.66}$$

a cărei soluție generală poate fi scrisă ca o combinație liniară de soluții particulare. Cele mai simple soluții sînt generate de valorile și operatorii proprii pentru operatorul liniar L, definite prin relația

$$L \cdot O = \lambda O. \tag{C.67}$$

Cu operatorul O și valoarea proprie λ se poate construi o soluție particulară a relației de recurență (66) și anume

$$\delta H_l = c\, \lambda^l\, O \tag{C.68}$$

unde c este o constantă arbitrară independentă de l. Într-adevăr, pe baza relației (67) se poate verifica simplu (66). Dacă L ar fi un operator hermitic care acționează într-un spațiu finit dimensional, mulțimea operatorilor săi proprii $\{O_m\}$ ar forma un set complet și soluția δH_l cea mai generală a ecuației liniarizate (66) ar fi de forma

$$\delta H_l = \sum_m c_m\, \lambda_m^l\, O_m \tag{C.69}$$

Operatorul L nu este în general hermitic și nici măcar finit dimensional astfel că soluția anterioară nu este generală. Există însă modele importante studiate, în care completitudinea operatorilor

[1] V. § X 2

proprii $\{O_m\}$ este asigurată asimptotic, adică o soluție arbitrară δH_l a ecuației (C.66) are forma (69) pentru l suficient de mari.

Dacă δH_l are reprezentarea (69) observăm că pentru valori proprii $\lambda_m \leqslant 1$ contribuția termenilor cu operatorii O_m corespunzători, este mică. Asemenea operatori vor fi numiți irelevanți. Operatorii pentru care $\lambda_m > 1$ și ai căror coeficienți din dezvoltarea (69) cresc odată cu m vor fi numiți relevanți, în timp ce operatorii pentru care $\lambda_m = 1$ vor fi numiți marginali; coeficienții lor din (69) rămîn constanți cînd l crește.

Pentru a identifica indicele critic microscopic ν, trebuie să considerăm criteriile după care apreciem că un hamiltonian H_l este depărtat sau în vecinătatea hamiltonianului critic H^* și că lungimea de corelație corespunzătoare ξ_l este respectiv mică sau mare. Evident, H_l este departe de hamiltonianul critic dacă δH_l este mare, adică dacă în (C.69) apar operatori relevanți cu coeficienți $C_m \lambda_m^l$ de ordinul lui 1. Într-adevăr, să presupunem, pentru simplitate, că în dezvoltarea lui δH_l există un singur operator relevant, O, corespunzător valorii proprii λ. Dacă $c\lambda^l$ are valoarea fixată $\bar{c}$, atunci δH_l este de asemenea fixat, fiind $\bar{c} \cdot O$ și cum H^* este de asemenea un operator fixat, rezultă că $H_l = H^* + \delta H_l = H^* + \bar{c}O$ este de asemenea fixat și de aici rezultă că și lungimea de corelație ξ este fixată la valoarea corespunzătoare $\bar{\xi}$. Acest lucru este adevărat, independent de valoarea lui l, dacă $c\lambda^l \equiv \bar{c}$. Dacă în particular $\bar{c}$ este în vecinătatea valorii 1, ξ_l va fi în vecinătatea valorii lungimii de corelație corespunzătoare lui $\bar{c} = 1$, ea neputînd fi nici foarte mare nici foarte mică. Pentru orice hamiltonian inițial H_0, există o constantă c care înmulțește pe $\lambda^l O$ din expresia perturbației δH_l, constantă care se poate obține dezvoltînd δH_l (pentru un l oarecare fixat) după operatorii proprii.

Dacă produsul $c\lambda^l$ este de ordinul lui 1, atunci

$$l \approx -\ln c / \ln \lambda \tag{C.70}$$

Pentru această valoare a lui l, ξ_l are valoarea fixată $\bar{\xi}$. Pe de altă parte, notînd cu ξ_0 lungimea de corelație corespunzătoare lui $H_\Lambda (l = 0)$, din (C. 58 și 70) deducem

$$\xi_0 = 2^l \xi_l \simeq \exp(l \ln 2)\, \bar{\xi} = \exp(-\ln 2 \cdot \ln c / \ln \lambda)\, \bar{\xi} \equiv \bar{c}^x \xi_1 \tag{C.71}$$

unde

$$x = \ln 2 / \ln \lambda. \tag{C.72}$$

Punctul critic corespunde valorii $c = 0$ pentru care operatorul relevant e eliminat din δH_l; în acest caz $\delta H_l \to 0$ cînd $l \to \infty$ și $H_l \to H^*$, deoarece în (C.69) rămîn numai operatori irelevanți.

Proprietățile de analiticitate presupuse anterior cer ca c să fie o funcție analitică de temperatură în vecinătatea punctului critic și pentru c mici aceasta sugerează că c este liniară în $T - T_c$. Din (72) se deduce atunci

$$\xi_0 \sim (T - T_c)^{-x} \tag{C.73}$$

și cum prin definiția indicelui critic microscopic ν (v. X.112)

$$\xi_0 \sim (T - T_c)^{-\nu} \tag{C.74}$$

rezultă atunci următoarea identitate a acestui indice

$$\nu = x = \ln 2 / \ln \lambda \tag{C.75}$$

unde λ este valoarea proprie dominantă (corespunzătoare operatorului relevant).

Primul pas în exemplificarea metodei expuse anterior a grupului de renormare, pînă la exprimarea indicilor critici, va consta în explicitarea ecuațiilor grupului de renormare, adică a ecuațiilor care exprimă legătura dintre coeficienții u'_n și u_n care intervin în dezvoltările după σ' respectiv σ ale lui $H'[\sigma']$ respectiv $H[\sigma]$ unde $H'[\sigma'] = T[H(\sigma), \zeta]$ cu T transformarea grupului de renormare definită de (44) și (42). Explicităm transformarea definită de (44) folosind aditivitatea operației definite de simbolul $\mathbf{S}_{\{q_i\}}$ în raport cu domeniile de integrare (sumare)

ale fiecărei variabile $\vec{q}_i$ și separînd factorul asupra căruia nu operează simbolul $\prod_{1/2\leqslant q<1}$ cu structura (60) (v. și (61)) a lui $H_\Lambda[\sigma]$, se obține

$$\exp H'[\sigma'] \equiv \exp\left[\sum_{n=2,4,\ldots} c_n \mathbf{S}'_{q_{1,2,\ldots n}<1} u_n'(\vec{q}'_{1:n}) \prod_{i=1}^{n} \sigma'(\vec{q}'_i)\, \delta\left(\sum_{i=1}^{n} \vec{q}'_i\right)\right] =$$

$$= \prod_{1/2\leqslant q<1} \mathbf{S}_{[\sigma]} \exp H[\sigma] = \exp\left[\sum c_n \mathbf{S}'_{\vec{q}_{1:n}} u_n(\vec{q}_{1:n}) \prod_{i=1}^{n} \sigma(\vec{q}_i)\, \delta\left(\sum_{i=1}^{n} \vec{q}_i\right)\right] \cdot \tag{C.76}$$

$$\cdot \left\{ \prod_{1/2\leqslant q;\, q<1} \mathbf{S}_{[\sigma]} \exp\left[-\frac{1}{2} \mathbf{S}''_{\vec{q}_{1:2}} u_2(\vec{q}_{1:2}) \cdot \sigma(\vec{q}_1)\, \sigma(\vec{q}_2)\, \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \left(\overbrace{4\mathbf{S}''_{\vec{q}_1} \mathbf{S}'_{\vec{q}_{2:4}}}^{I_2} - \overbrace{6\mathbf{S}''_{\vec{q}_{1,2}} \mathbf{S}'_{\vec{q}_{3,4}}}^{I_3} - \overbrace{4\mathbf{S}''_{\vec{q}_{1:3}} \mathbf{S}'_{\vec{q}_4}}^{I_4} - \overbrace{\mathbf{S}''_{\vec{q}_{1:4}}}^{I_5} \right) u_4(\vec{q}_{1:4})\, \sigma(\vec{q}_1)\, \sigma(\vec{q}_2)\, \sigma(\vec{q}_3)\, \sigma(\vec{q}_4) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4) - \ldots \right] \right\}$$

unde s-au introdus simbolurile

$$\mathbf{S}'_{\vec{q}\ldots} \equiv \mathbf{S}_{|\vec{q}\ldots|<1/2} \quad ; \quad \mathbf{S}''_{\vec{q}\ldots} \equiv \mathbf{S}_{1/2\leqslant|\vec{q}\ldots|<1} \,. \tag{C.77}$$

În exponențiala a doua din ultimul membru s-a folosit simetria coeficienților u_n în raport cu permutarea impulsurilor $\vec{q}_i$ și faptul că apar $C_4^1 = 4$ termeni cu domeniul de integrare de tipul $\mathbf{S}''_{\vec{q}_1} \mathbf{S}'_{\vec{q}_{2:4}}$; $C_4^2 = 6$ termeni cu domeniul de integrare de tipul $\mathbf{S}''_{\vec{q}_{1:2}} \mathbf{S}'_{\vec{q}_{3:4}}$ etc.

Modelul pe care îl considerăm este cvasigaussian, ceea ce înseamnă că $u_{4,6,\ldots}$ vor fi considerați mult mai mici decît u_2. În aceste condiții vom obține ecuațiile grupului de renormare folosind o tehnică perturbativă, operînd formal cu dezvoltarea în serie a exponențialei a doua, după $u_{4,6,\ldots}$ și deducînd prin calcul direct ecuațiile. (În același scop a fost dezvoltată și o tehnică diagramatică). În calculul direct vom folosi următoarele relații cunoscute (A este o matrice $n \times n$ simetrică și pozitiv definită):

$$I(A) \equiv \int \mathrm{d}^n \vec{x} \exp\left(-\sum_{i,j=1}^{n} x_i A_{ij} x_j \right) \equiv \int \mathrm{d}x^n \vec{x} \exp(-\vec{x}\, A\, \vec{x}) = \pi^{n/2} (\det A)^{-1/2} \tag{C.78}$$

$$I_{kl}(A) \equiv \int \mathrm{d}^n \vec{x}\, x_k\, x_l \exp(-\vec{x}\, A\, \vec{x}) = -\frac{\partial I(A)}{\partial A_{kl}} = \frac{1}{2} I(A) \cdot (A^{-1})_{kl} \tag{C.78'}$$

$$I_{klmn}(A) \equiv \int \mathrm{d}^n \vec{x}\, x_k\, x_l\, x_m\, x_n \exp(-\vec{x} A \vec{x}) = \frac{\partial^2 I(A)}{\partial A_{kl} \cdot \partial A_{mn}} \tag{C.78''}$$

$$I_{k_1 \ldots k_{2p+1}} = 0. \tag{C.78'''}$$

BCU IAȘI / CLEARANCE UNIVERSITY LIBRARY

În locul ultimei exponențiale din (76) introducem seria

$$[\exp(-1/2\, I_1)] \cdot [1 - 4I_2 - 6I_3 - 4I_4 - I_5 + \ldots]. \tag{C.79}$$

Exponențiala factorizată are structura integrandului din (78) cu

$$A_{ij} \to A_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}} \equiv \frac{1}{2}\, u(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \cdot \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2) \tag{C.80}$$

o matrice simetrică antidiagonală, pozitiv definită. Inversa ei are aceleași proprietăți și rezultă imediat

$$(A^{-1})_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}} = \frac{2}{u_2(\vec{q}, \vec{q}_2)} \cdot \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2). \tag{C.81}$$

Tratînd simbolul $\prod_{1/2 \leqslant |\vec{q}| < 1} \mathbf{S}_{[\tau(\vec{q})]}$ ca $\int \prod_{1/2 \leqslant |\vec{q}| < 1} \mathrm{d}\sigma(\vec{q})$ rezultă[1] simplu ((v. 78″)) anularea contribuțiilor la această integrală a termenilor care conțin I_2 și I_4, pentru care integranzii $I_{2,4} \exp\left(-\frac{1}{2} I_1\right)$ sînt impari. (Se integrează numai în raport cu spinii σ selecționați de simbolul $\prod_{1/2 \leqslant |\vec{q}_i| < 1}$.)

Integrala care conține I_5, de tipul (C.78″), generează un termen care nu conține variabilele σ. Sistematic asemenea termeni nu vor fi considerați ținînd cont de structura hamiltonianului.

Contribuția integralei care conține I_3 se poate calcula aplicînd formula (78′), deoarece cu restricțiile impuse de simbolul $\prod_{1/2 \leqslant |\vec{q}| < 1}$ ea se reduce la forma $I_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}}(A)$ (v. (78′))

$$-6\, \mathbf{S}'_{\substack{\to \\ q_{3:4}}}\ \mathbf{S}''_{\substack{\to \\ q_{1:2}}}\ \sigma(\vec{q}_3)\, \sigma(\vec{q}_4)\, u_4(\vec{q}_{1:4})\, \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 + \vec{q}_4) \int \prod_{1/2 \leqslant q < 1} \mathrm{d}\sigma(\vec{q})\, \sigma(\vec{q}_1)\, \sigma(\vec{q}_2) \cdot$$

$$\cdot \exp\left(-\mathbf{S}''_{\substack{\to \\ q_{1:2}}}\ \sigma(\vec{q}_1) A_{q_1 q_2} \sigma(\vec{q}_2)\right) = -3I(A)\, \mathbf{S}'_{\substack{\to \\ q_{3:4}}}\ \mathbf{S}''_{\substack{\to \\ q_{1:2}}}\ \sigma(\vec{q}_3)\, \sigma(\vec{q}_4)\, u_4(\vec{q}_{1:4})\, \delta(\vec{q}_1 + \ldots +$$

$$\vec{q}_4)(A^{-1})_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}} = -6I(A)\, \mathbf{S}'_{\substack{\to \\ q_{3:4}}}\ \mathbf{S}''_{\substack{\to \\ p}}\ \sigma(\vec{q}_3)\, \sigma(\vec{q}_4)\, \frac{u_4(\vec{p}, -\vec{p}, \vec{q}_3, \vec{q}_4)}{u_2(\vec{p})}\, \delta(\vec{q}_3 + \vec{q}_4) \equiv I(A) \cdot B. \tag{C.82}$$

---

[1] Cu convenția $\mathrm{d}\sigma(\vec{q})\, \mathrm{d}\sigma(-\vec{q}) = \mathrm{d}(\mathrm{Re}\,\sigma(\vec{q})) \cdot \mathrm{d}(\mathrm{Im}\,\sigma(\vec{a})) \equiv \mathrm{d}^2\sigma(\vec{q})$ rezultată din faptul că $\vec{M}(x)$ au valori reale, integralele care apar aici în raport cu variabilele σ au de fapt structura

$$\int_\sigma \prod_{\vec{q}' \in \mathcal{D}'} \mathrm{d}^2\sigma(\vec{q}')\, \exp\left(-A_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}}\, \sigma(\vec{q}_1)\, \sigma(\vec{q}_2)\right);\ \vec{q}_{1,2} \in \mathcal{D}$$

unde $\mathcal{D}$ este stratul sferic $1/2 \leqslant |\vec{q}| < 1$ iar $\mathcal{D}'$ este jumătate din stratul sferic (de exemplu jumătatea $q_x < 0$). Ținînd însă cont că $A_{\substack{\to \\ q_1}\ \substack{\to \\ q_2}}$ este simetrică și antidiagonală, se poate deduce ușor că valoarea integralei scrise este cea dată de (C.78).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala care conține numai I_1 are valoarea (78), $I(A)$, și se factorizează deoarece apare și în (C.81), astfel că nu o luăm în considerație. Rezultă că exponențiala a doua din (92) dă, pînă la factorul $I(A)$, contribuția $[1 + B + \ldots] \sim \exp B$.

Factorul dominant care conține produsul a doi spini σ apare în prima exponențială din ultimul membru al lui (C.76) fiind egal cu $\exp \mathbf{S}_{\substack{\vec{q}_{1:2} \\ q_1 q_2}} A_{\to\to} \sigma(\vec{q}_1)\, \sigma(\vec{q}_2)\, \delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)$. Produsul celor două exponențiale generează un exponent care (după integrarea în raport cu una din variabilele $\vec{q}$, folosirea proprietăților de simetrie ale funcțiilor u_n, introducerea noilor variabile de spin σ' și trecerea sub integrală la variabilele $\vec{q}' = 2\vec{q}$) poate fi identificat cu termenul pătratic în σ' din $H'[\sigma']$ care apare în primul membru al relației (C.76). Se obține astfel prima ecuație a grupului de renormare

$$u_2'(\vec{q}') = \zeta^2 \cdot 2^{-d} \left[u_2(\vec{q}'/2) + 12 \mathbf{S}_{1/2 \leqslant |\vec{p}| < 1} \frac{u_4(\vec{q}'/2, -\vec{q}'/2, \vec{p}, -\vec{p})}{u_2(\vec{p})} + O(u_4^2, u_6 \ldots)\right] \tag{C.83}$$

În mod analog se deduc ecuațiile

$$u_4'(\vec{q}'_{1:4}) = \zeta\, 2^{-3d} \left[u_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}'_{1:4}\right) - 12 \mathbf{S}_{1/1 \leqslant \vec{q} < 1} \frac{u_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}'_{1:1}, \vec{p} - \vec{p} - \frac{1}{2}\vec{q}'_1 - \frac{1}{2}\vec{q}'_2\right) u_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}'_{3:4} - \vec{p}, \vec{x}\right)}{u_2(\vec{p})\, u_2(\vec{x})} \right.$$

$$\left. + (\text{termeni obținuți prin permutările independente ale indicilor}) + \right.$$

$$\left. + 15 \mathbf{S}_{1/2 \leqslant |\vec{p}| < 1} \frac{u_6\left(\frac{1}{2}\vec{q}'_{1:4}, \vec{p}, -\vec{p}\right)}{u_2(\vec{p})} + O(u_4^3, u_4 u_6, u_8 \text{ etc.}) \right]; \tag{C84}$$

$$u_6'(\vec{q}'_{1:6}) = \zeta^6\, 2^{-5d} \left[u_6\left(\frac{1}{2}\vec{q}'_{1:6}\right) + O(u_4^2, u_4 u_6, u_8 \text{ etc.}) \right] \tag{C.85}$$

Odată obținute, ecuațiile (C.83—85) ale grupului de renormare, trecem la studiul punctelor fixe. Un punct fix este reprezentat de valoarea ζ^* a lui ζ și funcțiile $u_2^*(\vec{q})$, $u_4^*(\vec{q}_{1:4})$ etc. care verifică sistemul de ecuații (Am renotat variabilele: $\vec{q}' \to \vec{q}$.)
Considerăm inițial modelul gaussian

$$u_2(\vec{q}) \neq 0\,;\; u_n(\vec{q}_i) = 0 \quad (n > 2). \tag{C.86}$$

Din (C.83—85) deducem

$$u_{2;\, l+1}(\vec{q}) = \zeta^{-2}\, 2^{-d}\, u_{2,l}\left(\frac{1}{2}\vec{q}\right) \to u_{2,l}(\vec{q}) = \underset{(\zeta - \text{independent de } l)}{\zeta^{2l}\, 2^{-ld}\, u_{2,0}(\vec{q}/2^l)} \tag{C.87}$$

$$u_{n,l} = 0 \quad (n > 2) \tag{C.88}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR BIBLIOTECA

astfel că funcțiile H_l au tot formă gaussiană. ($u_{n,l}$ reprezintă funcțiile u_n obținute după aplicarea de l ori a transformării T, deci sînt coeficienții din H_l : $u_{n,0}$ sînt coeficienții corespunzători lui H_Λ și sînt presupuși necunoscuți, din cauza formei complicate a lui H_Λ).

Conform definirii etapei a $l-$ a, ($|\vec{q}| < 2^{-l}$) pentru l mari e suficient să știm $u_{2,0}$ pentru impulsuri foarte mici (v. (95) și, pe baza proprietăților de analiticitate subînțelese, vom considera în acest caz dezvoltarea

$$u_{2,0}(\vec{q}) = r_0 + z_0 q^2 + w_0 q^4 + \ldots \tag{C.89}$$

presupunînd că $u_{2,0}$ depinde numai de q^2 (fapt ce asigură, în particular, simetria (C.62)). În aceste condiții, (C.87) se rescrie astfel

$$u_{2,l}(\vec{q}) = \zeta^{2l} 2^{-ld} (r_0 + z_0 2^{-2l} q^2 + w_0 2^{-4l} q^4 + \ldots) \tag{C 90}$$

și dacă $r_0 \neq 0$, atunci pentru l mari $u_{2,l}$ este aproximativ independentă de q și nu poate fi atins un punct critic.

Într-adevăr, în modelul gaussian, pentru $\Gamma_l(q)$ se obține o expresie de tipul (C.78′) și se deduce imediat

$$\Gamma_l(\vec{q}) = [u_{2,l}(\vec{q})]^{-1} \tag{C91}$$

deci și $\Gamma_l(\vec{q})$ este aproximativ constantă (în cazul (90)) pentru l mari și nu are nici o singularitate în $\vec{q} = 0$, ceea ce implică absența punctului critic (v. (55) și discuția ei).
Impunînd $r_0 = 0$, $z_0 \neq 0$, atunci pentru l mari

$$u_{2l}(\vec{q}) \approx \zeta^{2l}\ 2^{-ld}\ 2^{-2l}\ z_0 q^2 \tag{C.92}$$

și cu alegerea

$$\zeta = \zeta^* \equiv 2^{\frac{d}{2}+1} \tag{C.93}$$

se obține punctul fix

$$[\zeta = \zeta^*;\ u_2^* = z_0 q^2 \approx u_{2,l}(\vec{q});\ u_{4,6\ldots} = 0] \tag{C.94}$$

astfel că

$$\Gamma_l(\vec{q}) = \frac{1}{z_0 q^2} \tag{C.95}.$$

are o singularitate în $\vec{q} = 0$, iar $\Gamma(\vec{k})$ în $\vec{k} = 0$, ceea ce demonstrează existența punctului critic. E important să remarcăm că $r_0 = 0$ (condiția care conduce la existența unui punct fix (C.94) cu punct critic reprezintă de fapt o condiție impusă interacției microscopice H_0 sau temperaturii T, deoarece termenul care conține r_0 este generat, în general, prin transformarea grupului de renormare. Astfel trebuie condiționat unul din parametrii microscopici din H_0 sau temperatura T.

Considerăm acum modelul cvasigaussian, presupunînd $u_2^* > u_4^* > u_6^*$ astfel că în prima aproximație în (C.83) se pot neglija $u_{4,6\ldots}^*$, în (84) se pot neglija u_4^{*2}, u_6^* etc. Ecuațiile de punct fix devin

$$u_n^*(\vec{q}_{1:n}) = \zeta^{*n} 2^{(1-n)d}\ u_n^*(\vec{q}_i/2) \qquad (n = 2, 4, 6, \ldots). \tag{C.96}$$

Pentru u_2^* considerăm numai soluția (94) cu ζ^* dat de (93). Pentru u_4^* rezultă atunci ecuația

$$u_4^*(\vec{q}_{1:4}) = 2^{4-d}\ u_4^*\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{1:4}\right) \tag{C.97}$$

BCU ASTRA UNIVERSITY LIBRARY

și este clar că soluțiile analitice ale acesteia sînt polinoame omogene în impulsuri.

Dacă $u_4^* = \text{constant}$, atunci $u_4^* = 2^{4-d}\, u_4^*$ are punct fix dacă $d = 4$.

Dacă $u_4^* = (q_1^2 + \ldots + q_4^2)\, w^*$, atunci din (97) rezultă $w^* = 2^{2-d}\, w^*$ ceea ce e posibil dacă $d = 2$. (Așa cum vom vedea, cazul $d = 2$ implică dificultăți mari). Dacă $d \neq 4{,}2$ ar putea exista o soluție de punct fix cu $u_4^* = 0$. În acest caz însă, trebuie să ne asigurăm că în ecuația (84), pot fi neglijate contribuțiile termenilor al doilea și al treilea din membrul drept. Discuția poate fi extinsă la $u_{6,8}^*$ etc. în aceeași manieră. Soluția de punct fix (C.94) cu u_2^* eventual mai generală, obținută în cazul gaussian (cu $u_4^* = 0$) o vom numi „trivială".

Vom considera acum punctele fixe în cadrul aceleași teorii, dar presupunînd că dimensiunea spațială d a modelului este un parametru continuu și vom exploata proprietățile de analiticitate ale soluțiilor în raport cu acest parametru. În vecinătatea dimensiunii $d = 4$, parametrul $\varepsilon = 4 - d$ este mic și ne putem opri la primele ordine ale teoriei perturbațiilor în raport cu acest parametru[1]. Se constată că folosind rezultatele din ordinul întîi în raport cu ε chiar pentru valori mari ($\varepsilon = 1$, $d = 3$) se obțin valori extrem de bune ale indicilor critici. Succesele acestei concepții consacră și în fizica statistică metoda bazată pe proprietățile de analiticitate în variabila dimensiune spațială d, metodă introdusă cu rezultate remarcabile în teoria cuantică a cîmpurilor (teoria renormării) de către Veltman și t'Hooft.

Dacă d este în vecinătatea valorii 4, adică dacă ε este mic, este natural să plecăm de la soluția de punct fix pentru $d = 4$

$$\bar{\zeta}^* = 2^{\frac{d}{2}}\,;\ \vec{u}_2^*(\vec{q}) = z_0\, q^2\,;\ \vec{u}_4^*(\vec{q}_{1:4}) \equiv \vec{u}_4^* = \text{const.}\,;\ \vec{u}_{6,8}^* = 0 \tag{C.98}$$

ca aproximație de ordin zero a soluției adevărate. Pentru a deduce soluția în ordinul întîi în ε, vom analiza ecuațiile aplicînd un singur criteriu, cel al ordinului de mărime în raport cu cel al lui ε. Din. ec. (84) rezultă atunci că $u_4^* \equiv u_4$ este de ordinul lui ε.

Într-adevăr, din (84) se obține succesiv:

$$u^* = 2^{\varepsilon}\, u^* + O(u^{*2}) \to O(u^{*2}) \sim (1 - 2^{\varepsilon})\, u^* \sim \varepsilon(\ln 2)\, u^* \sim \varepsilon u^* \tag{C.99}$$

ceea ce înseamnă că u^* este de ordinul lui ε. Se poate arăta că $u_{6,8,\ldots}^*$ sînt de ordine superioare. De exemplu rescriind ecuația (85) ca

$$u_6^* = 2^{6-2d}\, u_6^* + O(u^{*2}), \tag{C.100}$$

pentru $d \simeq 4$ se deduce

$$u_6^* \left(1 - \frac{1}{4}\right) = O(u^{*2}) \text{ deci } u_6^* \sim O(\varepsilon^2) \tag{C.101}$$

Ecuațiile grupului de renormare determină în principiu complet aceste funcții (de impulsuri) în orice ordin în ε. Precizăm că z_0 din (98) nu poate fi determinat deoarece ecuațiile grupului de renormare sînt omogene și dacă $u_{2,4,6,\ldots}^*$ reprezintă o soluție de punct fix, pentru o anumită valoare ζ^* a lui ζ, atunci și funcțiile

$$u_{2,4,6,\ldots}^*(\vec{q}_i\,; z) \equiv z^{2,4,6,\ldots}\, u_{2,4,6,\ldots}^*(\vec{q}_i) \tag{C.102}$$

reprezintă o soluție de punct fix pentru orice valoare a lui z. Ținînd cont de această proprietate, vom alege $z_0 = 1$ în (98) În ceea ce privește ζ^* el diferă de $\bar{\zeta}^* = 2^{\frac{d}{2}+1}$ prin termeni de ordinul lui ε^2. Într-adevăr, identificînd termenii proporționali cu q^2 din (C.83) se obține

$$q^2 - \zeta^{*2}\, 2^{-d}\, q^2 \cdot 2^{-2} = O(u^{*2}) \cdot q^2\,;\ q^2 - \bar{\zeta}^{*2}\, 2^{-d}\, q^2 \cdot 2^{-2} = 0 \tag{C.103}$$

și notînd ζ^{*2} cu $\bar{\zeta}^{*2} + \chi$ rezultă $\chi \cdot 2^{-(d+1)} \cdot q^2 \sim O(u^{*2})\, q^2$; $\chi \sim O(\varepsilon^2)$ și, de aici, afirmația anterioară.

---

[1] K. Wilson, M. Fisher, Phys. Rev. Lett., 28, 240, (1972).

Pentru a determina valoarea lui u^* în ordinul lui ε, vom calcula u^*_4 (0, 0, 0, 0) prin ecuația (84) considerînd u^* neglijabil și folosind soluțiile de ordin zero u^*_2 și ζ^* date de (98). Se obține simplu :

$$u^* \approx 2^{\varepsilon} u^* - 9u^{*2} C\,;\; u^* \simeq \varepsilon \ln 2/9C\,;\; C \equiv 4 \int\limits_{1/2 \leqslant p < 1} \frac{\mathrm{d}^d \vec{p}}{(2\pi)^d} \cdot \frac{1}{p^4}\,. \tag{C.104}$$

Pentru a evalua indicele critic ν trebuie să determinăm operatorii (în acest caz funcțiile) și valorile proprii ale operatorului liniar L din ecuațiile (66). Ecuațiile (66) vor fi traduse în limbajul ecuațiilor grupului de renormare (C.83—85). Astfel, în vecinătatea punctului fix $\{u^*_n\}$ (pentru l mari) unde $u_{n,l} = u^*_n + \delta u_{n,l}$ cu $\delta u_{n,l}$ mici, dezvoltînd ecuațiile (83—85) în serie după $\delta u_{n,l}$, oprindu-ne la aproximația de ordinul întîi în $\delta u_{n,l}$ și ținînd cont că $\{u^*\}$ este soluția de punct fix, se obțin ecuațiile care țin locul ecuațiilor (66).

De exemplu, din (83—84) se deduc simplu ecuațiile (liniare în $\delta u_{n,l}$)

$$\delta u_{2,l+1}(\vec{q}) = \zeta^{*2} 2^{-d} \left\{ \delta u_{2,l}\left(\frac{1}{2}\vec{q}\right) + 12 \mathbf{S}'_{\vec{p}} \frac{\delta u_{4,l}\left(\frac{1}{2}\vec{q}, -\frac{1}{2}\vec{q}, \vec{p}, -\vec{p}\right)}{u^*_2(\vec{p})} - \right.$$

$$\left. - 12 \mathbf{S}'_{\vec{p}} \frac{u^*_4(\ldots)}{[u^*_2(\vec{p})]^2} \cdot \delta u_{2,l}(\vec{p}) + \ldots + O(\delta^2) \right\} \tag{C.105}$$

$$\delta u_{4,l+1}(\vec{q}_{1:4}) = \zeta^{*4} 2^{-3d} \left\{ \delta u_{4,l}\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{1:4}\right) - 12 \mathbf{S}'_{\vec{p}} \frac{u^*_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{1:2}, \vec{p}, \vec{x}\right) \cdot \delta u_{4,l}\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{3:4} - \vec{p}, -\vec{x}\right)}{u^*_2(\vec{p})\, u^*_2(\vec{x})} \right.$$

$$- (5 \text{ termeni analogi}) + 12 \mathbf{S}'_{\vec{p}} \frac{u^*_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{1:2}, \vec{p}, \vec{x}\right) u^*_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{3:4}, -\vec{p}, -\vec{x}\right)}{[u^*_2(\vec{p})]^2\, u^*_2(\vec{x})} \cdot \delta u_{2,l}(\vec{p}) +$$

$$\left. + (5 \text{ termeni analogi}) + \ldots \right\}. \tag{C.106}$$

Operatorii proprii ai operatorului liniar L care apare prin liniarizarea ecuațiilor grupului de renormare în vecinătatea punctului fix, sînt funcții de impulsuri, notate cu $v_2(\vec{q})$, $v_4(\vec{q}_{1:4})$, etc., care satisfac ecuațiile obținute din ecuațiile (C.105—106) prin substituirea lui $\delta u_{n,l}$ din membrul stîng cu λv_n iar a variațiilor $\delta u_{n,l}$ din membrul drept cu v_n; λ este deci valoarea proprie a operatorului L pentru funcția v_n considerată.

Inițial considerăm funcțiile v în cazul punctului fix, „trivial" (94). Prima ecuație de valori proprii (cea rezultată din (105)

$$\lambda v_2(\vec{q}) = 4 v_2\left(\frac{1}{2}\vec{q}\right)$$

are soluții polinoame omogene în $\vec{q}$ și se verifică direct că pentru $v_2(\vec{q}) = 1$ (const.); $\sum_{a=1}^{d} q_a$; q^2; q^4; $\sum_{a=1}^{d} q_a^4$ se obțin valorile proprii $\lambda = 4$; 2; 1; 1/4; 1/4. Dezvoltarea (90) poate

fi considerată acum un caz particular al dezvoltării (C.69). Pentru l mare și $u_{2,0}(\vec{q})$ arbitrar, în (69) păstrăm numai operatorii relevanți ($\lambda > 1$) și marginali ($\lambda = 1$) astfel că

$$u_{2,l}(\vec{q}) \simeq 4^l r_0 + z_0 q^2; \quad \Gamma_l(\vec{q}) = [4^l r_0 + z_0 q^2]^{-1}; \quad \xi_l = [z_0/4^l r_0]^{1/2}, \tag{C.107}$$

Eliminarea operatorului relevant din (107) (condiția $r_0 = 0$ cu restricțiile corespunzătoare pentru H_0) conduce la punctul critic gaussian. Aplicînd (C.75) (a cărei justificare am dat-o mai înainte) pentru valoarea proprie dominantă $\lambda = 4$, se obține valoarea

$$\nu = \ln 2/\ln 2^2 = 1/2 \tag{C.108}$$

Indicele critic γ cu care se definește comportarea susceptibilității în vecinătatea punctului critic, poate fi determinat ca în paragraful X.2 ($\varepsilon^{-\gamma} \sim \chi_T \sim \Gamma(0) \sim \xi^2 \sim \varepsilon^{-2\nu}$) și se deduce

$$\gamma = 2\nu = 1. \tag{C.109}$$

Din definiția (v. §X.2)

$$\Gamma(q; T_c) \sim q^{-2+\eta} \tag{C.110}$$

a indicelui η și din (C.107) (cazul $r_0 = 0$) se deduce simplu

$$\eta = 0. \tag{C.111}$$

Remarcăm astfel că modelul gaussian și punctul fix trivial conduc la valorile clasice ale indicilor critici. În cazul modelului gaussian, evaluarea indicilor critici se putea face și direct și problema era relativ simplă. Nu același lucru se poate spune în cazul modelelor negaussiene sau chiar cvasigaussiene. De aceea vom adopta o tehnică perturbativă în raport cu ε. Înainte de aceasta să analizăm cu ajutorul funcțiilor proprii v_n cazul negaussian cu punct fix trivial, considerînd menule funcțiile v_2 și v_4. Ecuația de valori proprii pentru v_4 este în acest caz simplă

$$\lambda v_4(\vec{q}_{1:4}) = 2^{4-d}\, v_4\left(\frac{1}{2}\,\vec{q}_{1:4}\right) \tag{C.112}$$

cu soluții-polinoame omogene de impulsuri. De exemplu lui $v_4 = 1$ (const), o formă pătratică în $\vec{q}_{1:4}$, le corespund valorile proprii $\lambda = 2^{4-d}; 2^{2-d}$.

Operatorul $v_4 = 1$ este relevant dacă $d > 4$, irelevant dacă $d < 4$ și marginal dacă $d = 4$. Deci dacă $d < 4$, apropierea de punctul critic odată cu creșterea lui l este posibilă dacă perturbația de tip $v_4 = 1$ este absentă în H_0. Deoarece din discuția precedentă rezultă că în cazul considerat mai trebuie eliminată și perturbația $v_2 = 1$ ($r_0 = 0$) — deducem că în hamiltonianul inițial trebuie fixați doi parametri (în absența cîmpului exterior, așa cum am presupus de la început) pentru a atinge punctul fix trivial.

Punctul fix trivial nu descrie atunci un punct critic obșnuit ci un punct tricritic. (Un astfel de punct poate descrie o stare critică a amestecurilor, stare în care sînt fixate temperatura critică și concentrația critică). Impunînd anularea perturbațiilor de tip $v_{6,8,\ldots}$ se pot obține puncte critice de ordin superior. De exemplu $v_6 = 1$ este relevant pentru $d < 3$, $v_8 = 1$ — pentru $d < 2{,}67$, etc. La limita $d \to 2$ multiplicitatea punctului critic poate deveni infinită, fiind necesară fixarea unui număr infinit de parametri pentru a atinge punctul fix trivial.

În cazurile discutate, definite prin numărul operatorilor relevanți nenuli, există însă și puncte critice obișnuite, dar acestea nu mai corespund punctelor fixe triviale.

Pentru fiecare dimensiune la care numărul operatorilor relevanți se schimbă, se produce o separare a unui punct fix netrivial (care corespunde unei stări critice obișnuite), de cel trivial (care corespunde stării multicritice).

Vom calcula acum în ordinul întîi în ε indicii critici corespunzători punctelor fixe netriviale și vom descoperi valori neclasice. Folosind aceleași argumente de analiticitate, vom pleca de la aproximația de ordin zero definită prin soluția $\bar{v}_{2,4}$ = constante pentru funcțiile proprii din cazul punctului fix trivial.

În cazul $v_2(\vec{q}) \simeq 1$, $\lambda_{v_2} \simeq 4$ în ecuația pentru v_2 (rezultă automat din (C.105)) se poate neglija termenul al doilea din membrul drept (care conține v_4) deoarece acum v_4 este de ordinul lui ε^2. Într-adevăr, factorul lui v_2 din membrul drept al ecuației pentru v_4 (rezultată automat

din ecuația (106) este de ordinul lui $u_4^{*2} \sim \varepsilon^2$ iar ζ_2^* diferă de ζ^* printr-un termen de același ordin. Trecînd toți termenii (din ecuația pentru v_4 asociată lui 106) care conțin v_4, în membrul stîng al ecuației și operînd numai cu ordinele de mărime, se obține

$$v_4(\lambda - 2^\varepsilon + O(\varepsilon)) \sim O(\varepsilon^2);\ v_4 \sim \varepsilon^2. \tag{C.113}$$

(Concluzia este adevărată dacă ne referim la $\lambda \neq 4$ în (112); în cazul $\lambda v_4 \approx 4$ din (C.112) se deduce $v_4\left(\frac{1}{2}\vec{q}_{1:4}\right) \approx 2^2$ și reluînd evaluările în ecuația pentru v_4 asociată lui (106) se obține

$$v_4(2^2 - 2^\varepsilon \cdot 2^2 + O(\varepsilon)) \sim v_4\varepsilon \sim O(\varepsilon^2);\quad v_4 \sim \varepsilon.$$

Neglijînd acum termenul cu v_4 în ecuația pentru v_2 asociată lui (105) și folosind valorile lui $u^* \equiv u_4^*$, respectiv ale lui u_2^* și ζ^*, se obține (în ordinul întîi în ε)

$$\lambda v_2(\vec{q}) \approx 4\left\{v_2\left(\frac{1}{2}\vec{q}\right) - \frac{12}{9C}\varepsilon \ln 2\, \mathbf{S}'_{\vec{p}} \frac{v_2(\vec{p})}{p^4}\right\} \xrightarrow{v_2(\vec{q}) = 1} \lambda = 4\left\{1 - \frac{\varepsilon \ln 2}{3}\right\}. \tag{C.114}$$

λ fiind valoarea proprie dominantă, rezultă

$$\nu \simeq \ln 2/\ln \lambda \simeq \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12};\quad \gamma = 1 + \frac{\varepsilon}{6};\quad \eta = 0. \tag{C.115}$$

Pentru $\varepsilon = 1$ ($d = 3$) se obțin de aici valorile

$$\nu \approx 0{,}583;\quad \gamma \approx 1{,}167;\quad \eta = 0. \tag{C.116}$$

foarte apropiate de cele mai bune evaluări (obținute prin alte metode) pentru modelul Ising tridimensional

$$\nu \approx 0{,}638;\quad \gamma \approx 1{,}250;\quad \eta \approx 0{,}041. \tag{C.117}$$

Considerăm acum și cazul $\lambda \approx 1$, $v_4 \approx 1$. Pentru $d < 4$ operatorul $v_4 \approx 1$ al punctului fix trivial era relevant ($\lambda = 2^\varepsilon$, $\varepsilon = 4 - d > 0$). Se poate arăta că în cazul punctului netrivial, operatorul $v_4 \approx 1$ devine irelevant (în ordinul întîi în ε). Rescriem ecuația în v_n asociată lui (106), în ordinul întîi în ε. Pentru $\vec{q}_{1:4} = 0$ contribuția termenului care conține v_6 este de ordinul ε^2 și se neglijează; din același motive se neglijează termenul care conține v_2. Alegînd $\vec{q}_{1:4} = 0$ în ecuația amintită, folosind valoarea (104) a lui u_4^* și presupunînd $v_4(\vec{q}_{1:4} = 1 + O(\varepsilon)$ se obține

$$\lambda v_4(0,0,0,0) = 2^{4-d} v_4(0,0,0,0) - \frac{72 \cdot \varepsilon \ln 2}{9C}\int'_{\vec{p}} \frac{v_4}{p^4};\quad \lambda = 2^\varepsilon - 2\varepsilon \ln 2 \simeq 1 - \varepsilon \ln 2 \tag{C.118}$$

și $\lambda < 1$ pentru $\varepsilon = 4 - d > 0$ ($d < 4$), deci operatorul $v_4 \approx 1$ este irelevant. Există atunci un singur operator relevant în cazul punctului fix netrivial și anume $v_2 \approx 1$ astfel că punctul critic corespunzător este simplu.

Precizăm că folosindu-se o tehnică diagramatică, s-au efectuat calcule ale indicilor critici în ordine superioare în ε. În ordinul trei, pentru $\varepsilon = 1$, se obține $\eta = 0{,}041$ astfel că valoarea $\eta = 0$ (cazul Ornstein — Zernike, v. §X.2) este o consecință a rămînerii la ordinul întîi în ε.

---

[1]) Este evident că soluțiile (analitice în impulsuri) ale ecuației (C.112) corespund unor valori $\lambda \lesssim 1$.

BIBLIOGRAFIE

1. *L. Landau, E. Lifşiţ,* **Statisticeskaia fizica**, Nauka, Moscova, 1964.
2. *Şerban Ţiţeica,* **Elemente de fizică statistică**, Editura tehnică, Bucureşti. 1956.
3. **Seminar de fizică teoretică** sub conducerea prof. V. Novacu, 1, 2, 3, Editura Academiei R.S.R. Bucureşti, 1968, 1969, 1971.
4. *J. E. Mayer, M. G. Mayer,* **Statistical Mechanics**, New-York, 1940.
5. *K. Huang,* **Statistical Mechanics**, John Wiley, 1963.
6. *T. L. Hill,* **Statistical Mechanics**, New-York, 1964.
7. *A. Münster,* **Statistical Thermodynamics**, Vol. I, Springer Verlag, 1969.
8. *G. E. Uhlenbeck, G. W. Ford,* **Lectures in Statistical Mechanics**, Proceedings of the Summer Seminar, Boulder, Colorado 1960, Vol. I, 1963.
9. *R. Balescu,* **Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics**, John Willey and Sons, New-York, 1975.
10. *R. Balescu,* **Statistical Mechanics of Charged Particles**, Interscience Publishers, New-York 1963.
11. *A. Sommerfeld,* **Thermodynamik und Statistik**, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965.
12. *R. Kubo,* **Statistical Mechanics**, North-Holland, Amsterdam, 1965.
13. *A. Isihara,* **Statistical Physics**, Academic Press, New-York, 1971.
14. *R. P. Feynman,* **Statistical Mechanics**, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1972.
15. *R. Jancel,* **Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics**, Pergamonn Press, Oxford, 1969.
16. *H. H. March, W. H. Young, S. Sampanthar,* **The Many-Body Problem in Quantum Mechanics**, University Press, Cambridge, 1967.
17. *Iu. B. Rumer, M. S. Rîbkin,* **Termodinamika, statisticeskaia fizica i kinetika**, Nauka, Moscova, 1972.
18. *Ia. P. Terleţki,* **Statisticeskaia fizica**, Vîsşaia Şkola, Moscova, 1973.
19. *D. N. Zubarev,* **Neravnovesnaia statisticeskaia termodinamika**, Nauka, Moscova, 1971.
20. *V. P. S Skripov,* **Metastabilinaia jidkosti**, Nauka, Moscova 1972.
21. *N. N. Bogoliubov,* **Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics**; în : Studies in Statistical Mechanics, Vol. I, J. de Boer and G. E. Uhlenbeck eds., North-Holland, Amsterdam, 1962.
22. *H. E. Stanley,* **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**, Clarendon Press, Oxford, 1971.
23. *R. L. Liboff,* **Introduction to the Theory of Kinetic Equations**, John Willey New-York, 1969.
24. *R. Brout,* **Phase Transitions**, University of Brussels, New-York — Amsterdam, 1965.
25. *K. P. Gurov,* **Osnovaniia kineticeskoi teorii**, Nauka, Moscova, 1966.
26. *A. Z. Pataşinski, V. L. Pokrovski,* **Fluctuaţionnaia teoriia fazovih perehodov**, Nauka, Moscova, 1975.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 33